

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятые из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклянная посуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратит внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

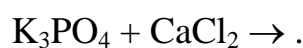
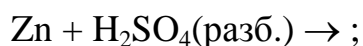
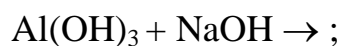
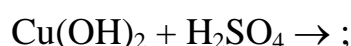
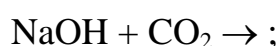
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

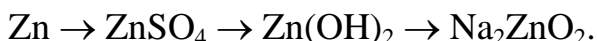
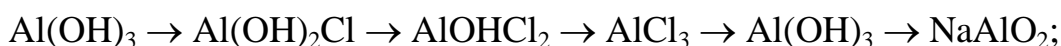
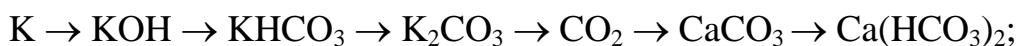
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A(\text{атомная масса})}{B(\text{валентность})}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M(\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M(\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M(\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов  $\text{Me}$ ;

$B$  – валентность  $\text{Me}$ .

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

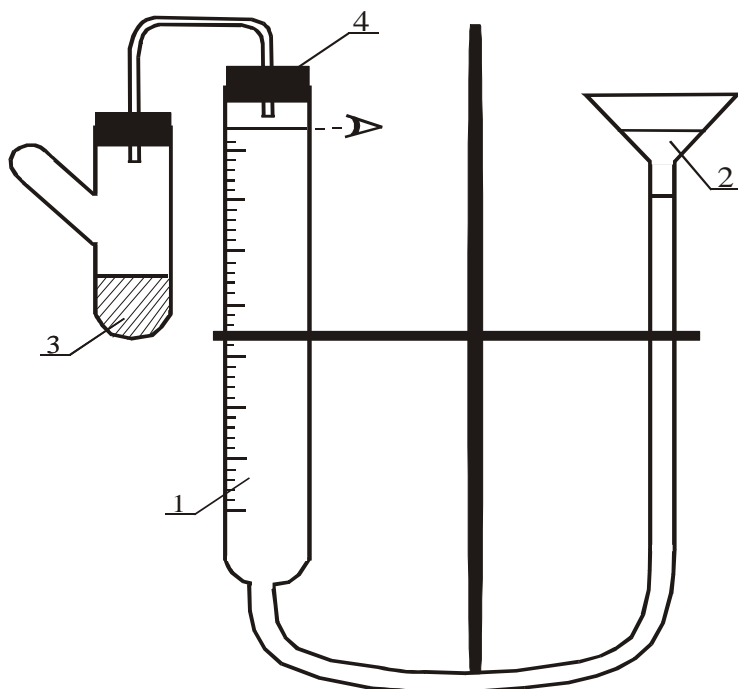


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### *4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]*

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{PV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$P$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

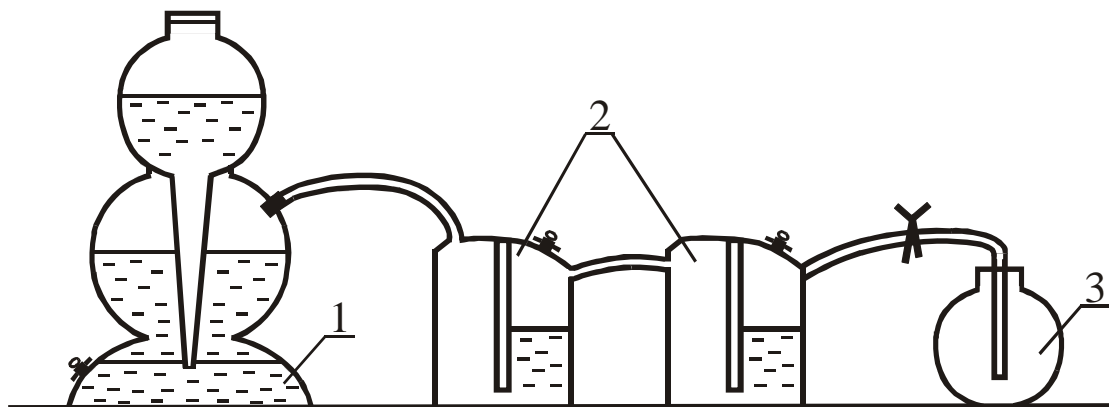


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при 21 °С и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При 27 °С и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при 39 °С и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при 27 °С кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу 1 м<sup>3</sup> воздуха при 17 °С и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

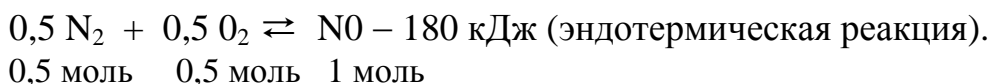
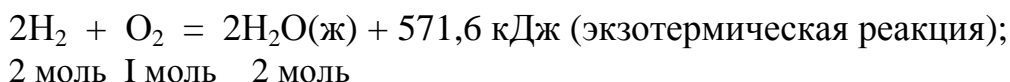
*Цель работы:* ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

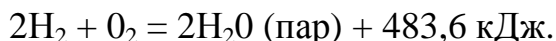
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термохимии рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

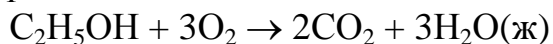
$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(пар)}}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр. исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0) \cdot$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

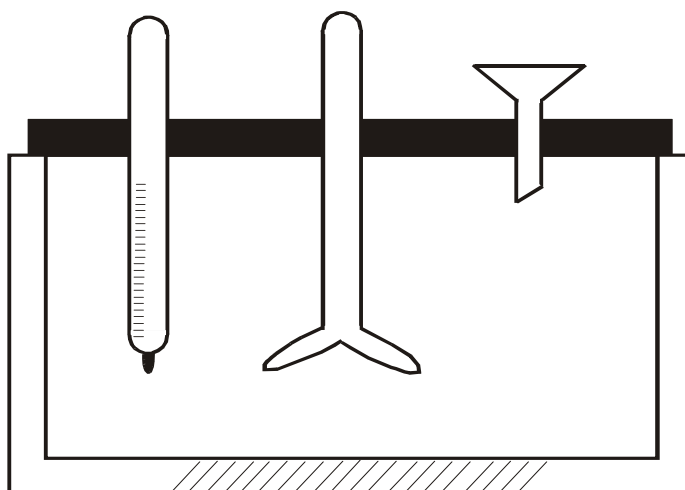


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

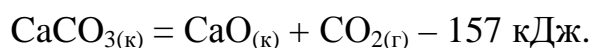
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

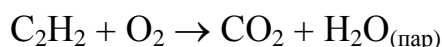
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



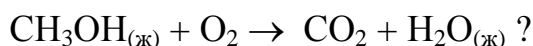
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



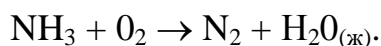
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

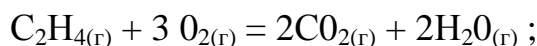


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

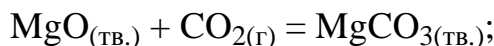
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж/моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятое из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклянная посуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратить внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

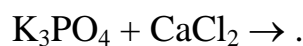
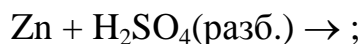
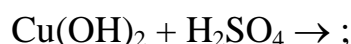
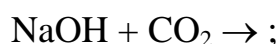
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

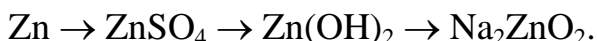
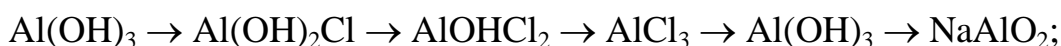
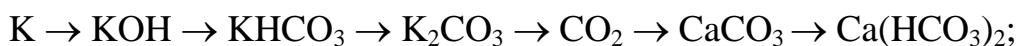
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A \text{ (атомная масса)}}{B \text{ (валентность)}}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M(\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M(\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M(\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов  $\text{Me}$ ;

$B$  – валентность  $\text{Me}$ .

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

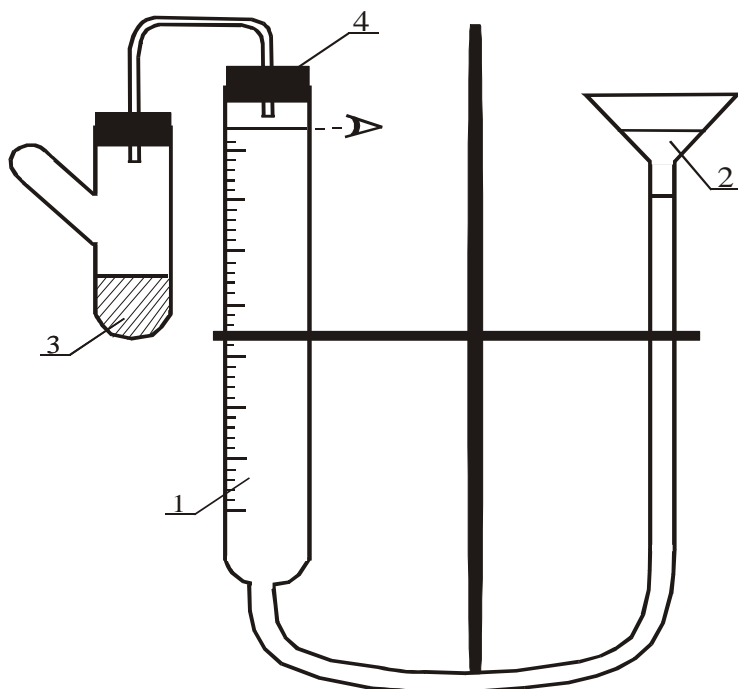


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### 4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{PV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$P$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

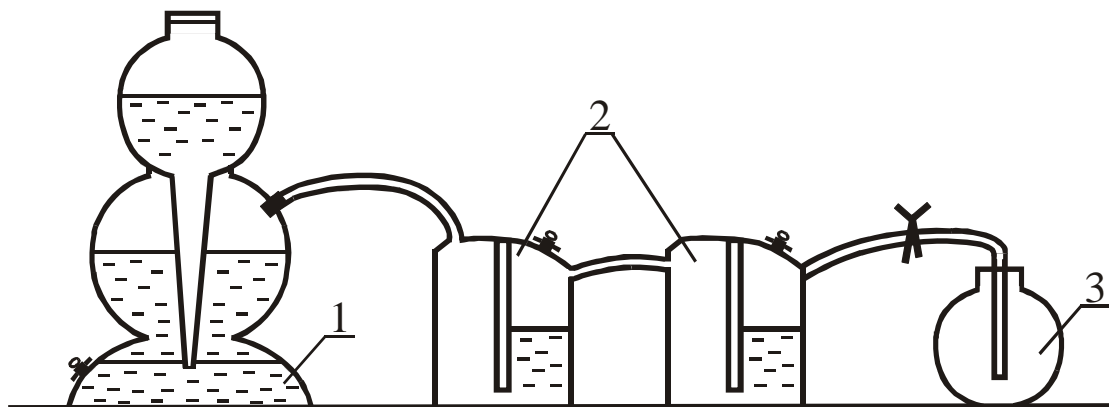


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при  $21^\circ\text{C}$  и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При  $27^\circ\text{C}$  и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при  $39^\circ\text{C}$  и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при  $27^\circ\text{C}$  кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу  $1 \text{ м}^3$  воздуха при  $17^\circ\text{C}$  и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

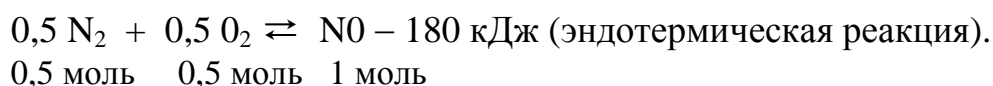
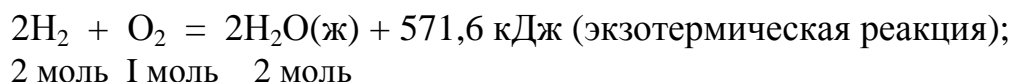
*Цель работы:* ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

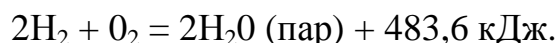
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термохимии рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр.} \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

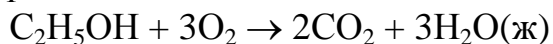
$$\Delta H_{298, \text{обр.} \text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр.конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр.исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0) \cdot$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

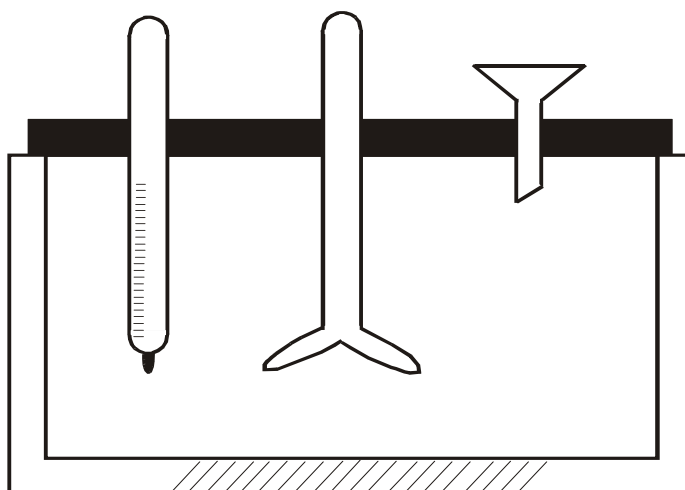


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

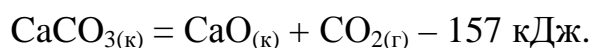
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

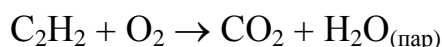
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



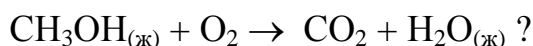
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



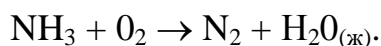
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

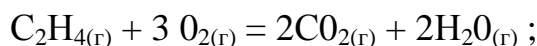


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

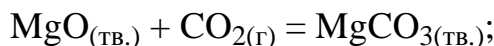
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж / моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

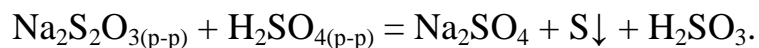
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### 6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

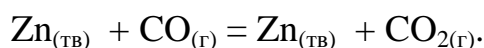
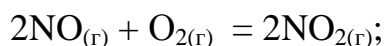
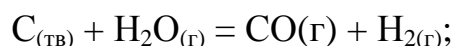
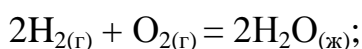
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

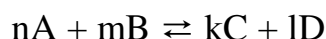
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

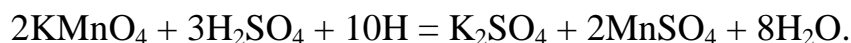
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

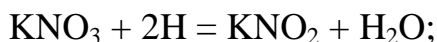
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



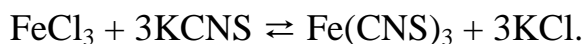
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

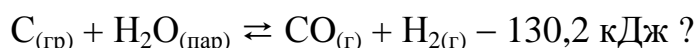
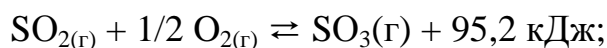
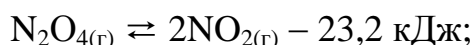


### 7.3. Содержание отчета

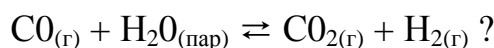
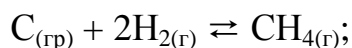
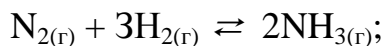
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C \%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$ - объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  - число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$ – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  - число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса раствора X, г	Соль Y	Процентная концентрация C, %	Количество, г	Нормальность раствора C <sub>н</sub> , моль/л	растворенного вещества	
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/мл, то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить X мл раствора кислоты У, нормальность которой  $C_{\text{н}}$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления X мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_{\text{н}}$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема X и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация С <sub>н</sub> , моль/л	ρ, мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $H_2SO_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $Ba(OH)_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $Al(OH)_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $AlCl_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора KCl при 40 °C (313 К) взято 50 г воды и 20 г KCl. Какова растворимость KCl в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $K_2Cr_2O_7$ . Найти массу кристаллов  $K_2Cr_2O_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $K_2Cr_2O_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $H_2O$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### 9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

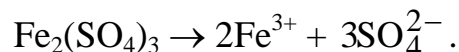
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

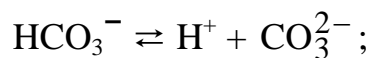
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



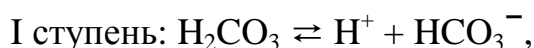
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

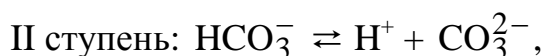


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

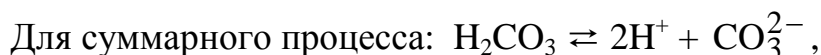
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



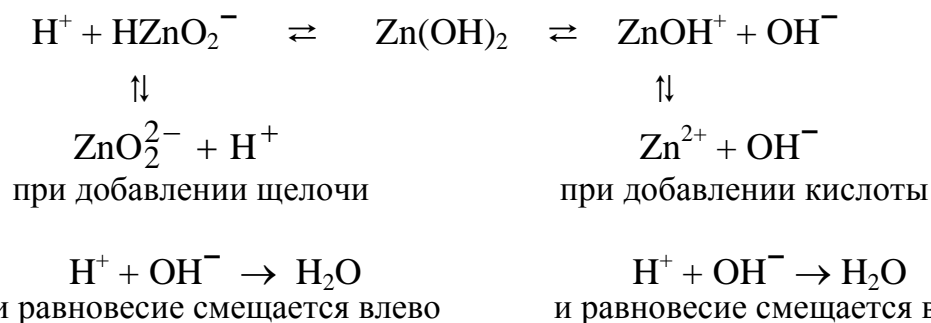
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



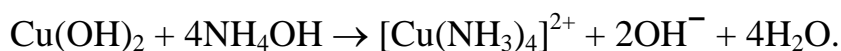
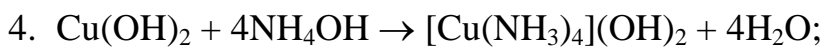
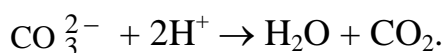
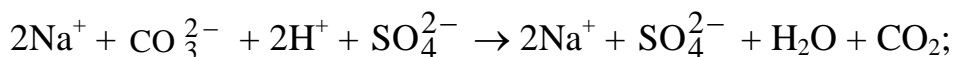
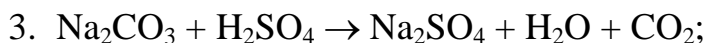
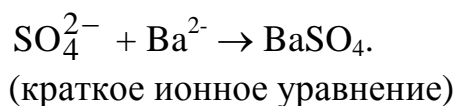
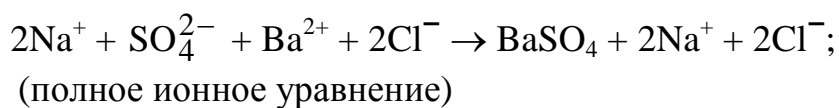
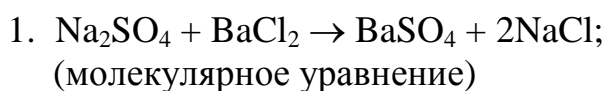
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

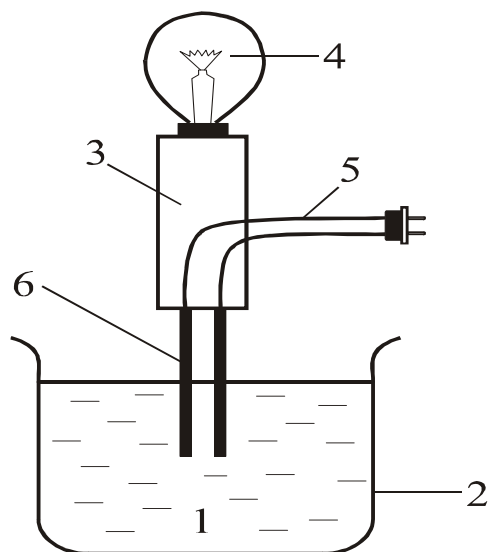


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не загорается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить загорание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### ***9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот***

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### ***9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита***

***Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.*** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

***Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.*** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### ***9.2.5. Ионообменные реакции***

***Образование слабого электролита.*** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

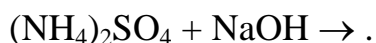
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

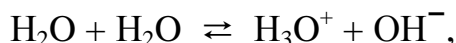
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятые из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклянная посуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратит внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

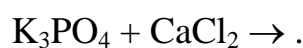
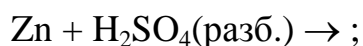
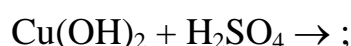
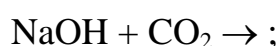
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

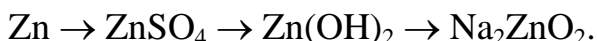
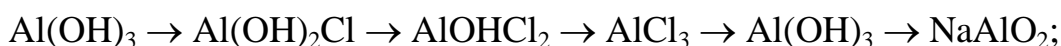
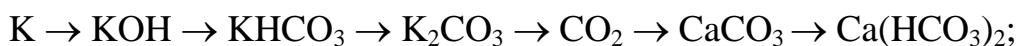
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A(\text{атомная масса})}{B(\text{валентность})}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M(\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M(\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M(\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов Me;

$B$  – валентность Me.

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

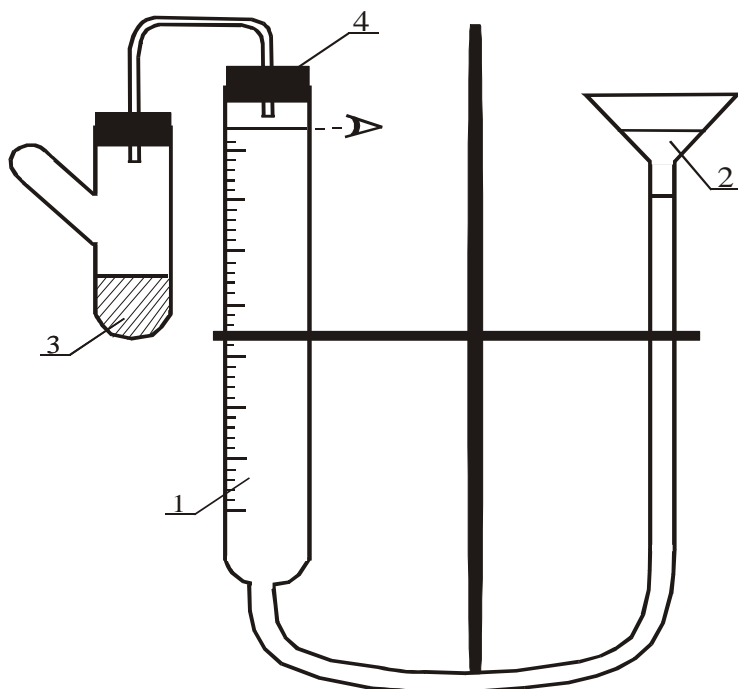


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### 4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{PV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$P$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

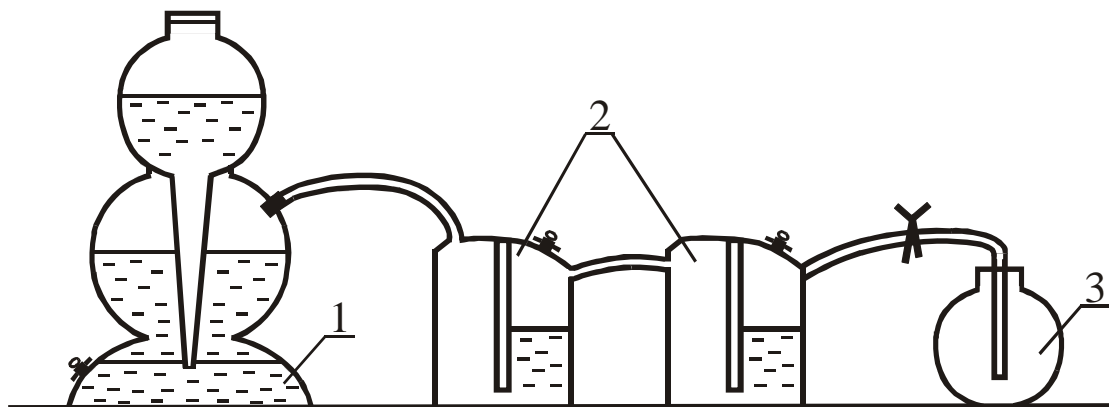


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при  $21^\circ\text{C}$  и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При  $27^\circ\text{C}$  и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при  $39^\circ\text{C}$  и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при  $27^\circ\text{C}$  кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу  $1 \text{ м}^3$  воздуха при  $17^\circ\text{C}$  и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

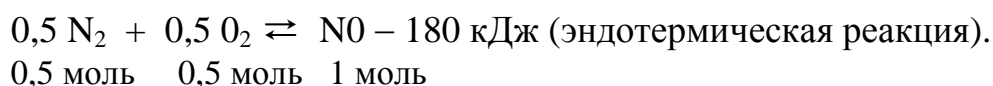
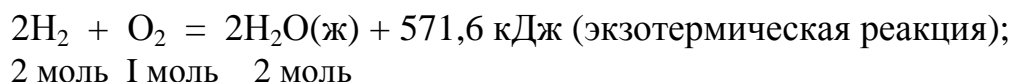
*Цель работы:* ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

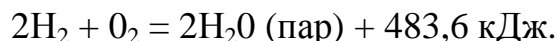
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термохимии рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

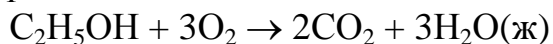
$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(пар)}}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр. исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0) \cdot$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

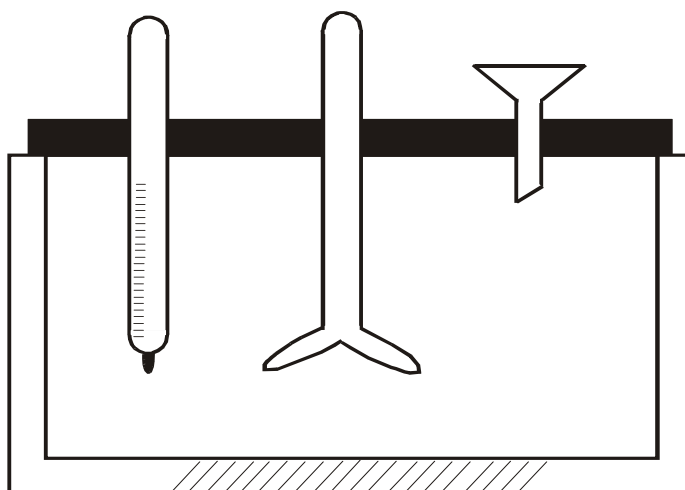


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

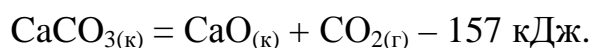
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

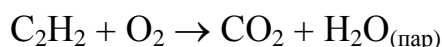
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



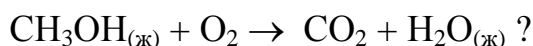
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



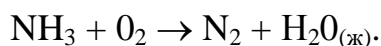
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

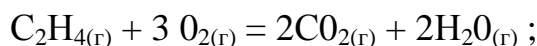


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

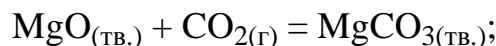
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж / моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

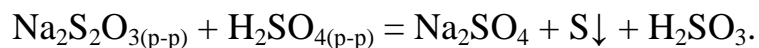
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### 6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

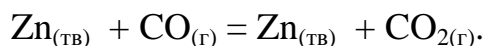
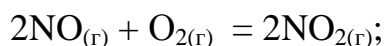
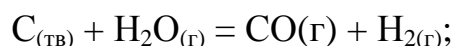
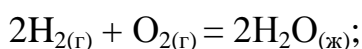
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

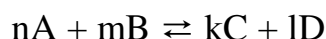
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

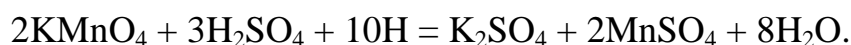
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

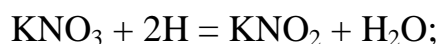
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



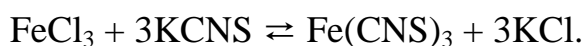
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

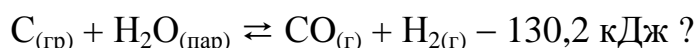
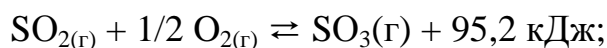
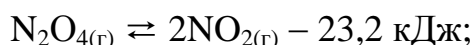


### 7.3. Содержание отчета

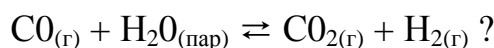
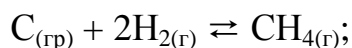
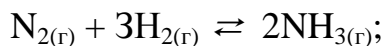
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C \%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  – число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  – число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса раствора X, г	Соль Y	Процентная концентрация C, %	Количество, г	Нормальность раствора C <sub>н</sub> , моль/л	р, г/мл	
				растворенного вещества			растворителя
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/мл, то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить X мл раствора кислоты У, нормальность которой  $C_{\text{н}}$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления X мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_{\text{н}}$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема X и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация С <sub>н</sub> , моль/л	ρ, мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $H_2SO_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $Ba(OH)_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $Al(OH)_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $AlCl_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора KCl при 40 °C (313 К) взято 50 г воды и 20 г KCl. Какова растворимость KCl в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $K_2Cr_2O_7$ . Найти массу кристаллов  $K_2Cr_2O_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $K_2Cr_2O_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $H_2O$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### 9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

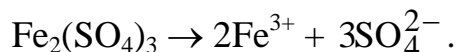
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

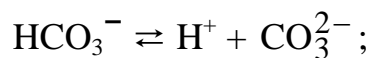
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



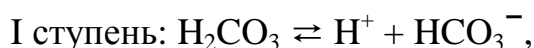
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

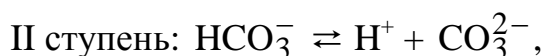


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

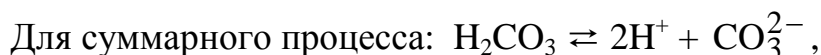
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



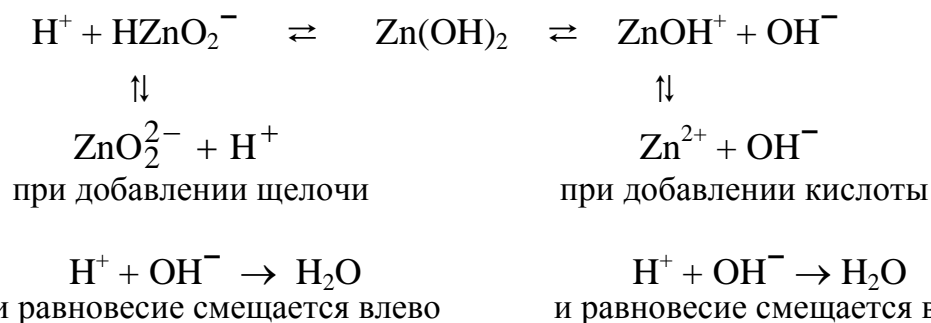
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



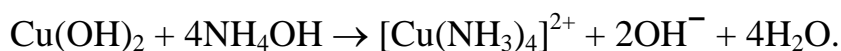
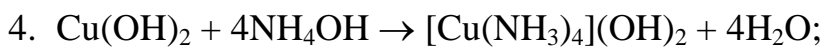
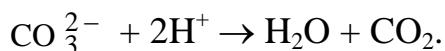
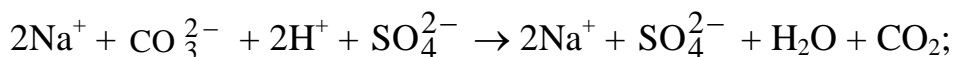
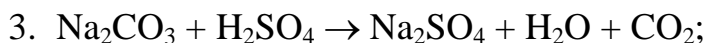
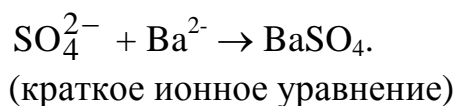
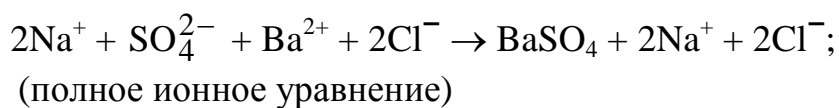
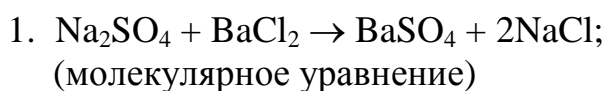
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

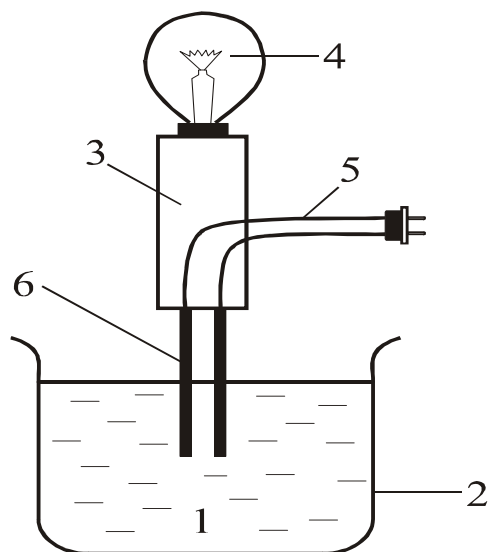


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не загорается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить загорание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### **9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот**

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### **9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита**

**Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

**Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### **9.2.5. Ионообменные реакции**

**Образование слабого электролита.** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

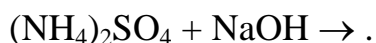
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

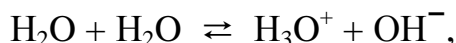
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

Индикатор	Среда (цвет и интервал рН)		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метилоранж	Оранжевый ( $4 > \text{pH} > 3,1$ ) Красный ( $\text{pH} < 3,1$ )	Желтый	Желтый
Лакмус	Красный ( $\text{pH} < 5$ )	Фиолетовый ( $8 > \text{pH} > 5$ )	Синий ( $\text{pH} > 8$ )
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-розовый ( $\text{pH} > 8$ ) Малиновый ( $\text{pH} > 9,8$ )

Часто пользуются индикаторной бумагой, на которую наносят индикатор. Универсальная индикаторная бумага может менять цвет в широком интервале рН, например, от  $\text{pH} = 1$  до  $\text{pH} = 14$ .

Второй способ – это определение рН с помощью прибора, он характеризуется высокой точностью. В лабораториях используют приборы рН-340, рН-262, ЭВ-74 и др.

Датчиком величины рН раствора (индикаторным электродом) служит стеклянный электрод, мембранная ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Внутри стеклянного электрода находится контактный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем хлорида серебра, опущенная в стандартный 0,1 М раствор HCl.

Разность потенциалов, возникающая на стеклянной мембране, является функцией разности концентрации ионов водорода в стандартном и исследуемом растворе. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом стандартного хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения (рис.5).

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель, с которыми связан датчик ДЛ-02, размещены в металлическом корпусе. Все ручки управления выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлен милливольтметр со шкалой  $\text{pH} = 1-14$ . Предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации измерения характеристик электродной системы при измерении температуры раствора. Настраивают рН-метр по буферным растворам.

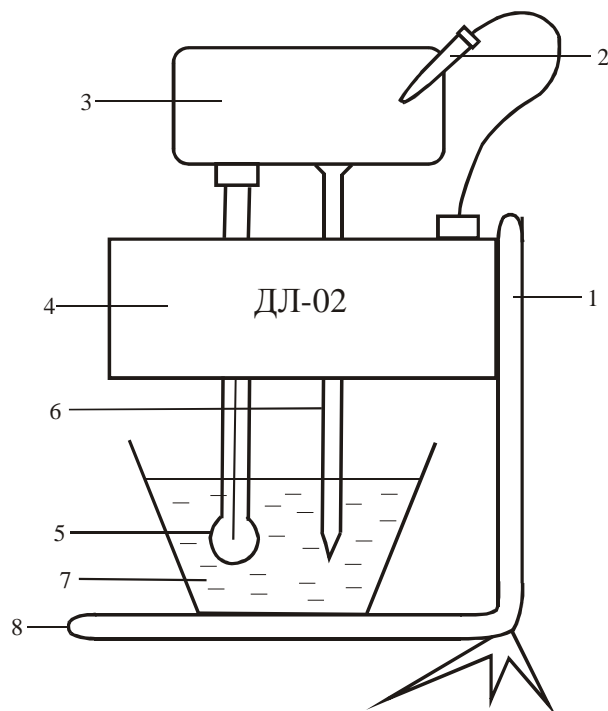


Рис. 5. Датчик ДЛ-02:

- 1 – штанга с треногой; 2 – стандартный хлорсеребряный электрод;  
 3 – бачок с насыщенным раствором KCl; 4 – защитные экраны;  
 5 – стеклянный электрод; 6 – электролитический ключ;  
 7 – стаканчик с исследуемым раствором; 8 – столик

### 10.1.3. Гидролиз солей

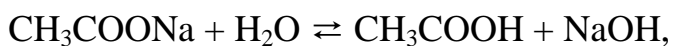
Гидролизом солей называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию малодиссоциируемых веществ.

В результате гидролиза солей меняется концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , поэтому растворы многих солей показывают кислую или щелочную реакцию среды.

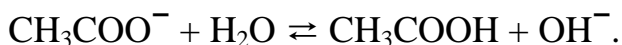
По отношению к гидролизу различают несколько типов солей:

1) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (протекает частично):

а) Анион слабой кислоты одновалентен:

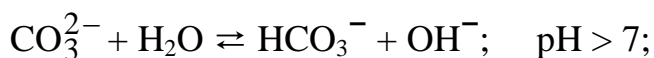
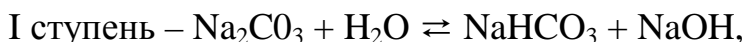


в ионном виде

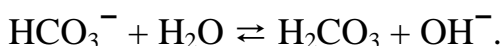
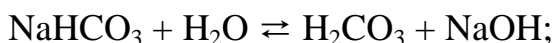


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

б) Анион слабой кислоты многовалентен, гидролиз протекает ступенчато:



II ступень обычно в нормальных условиях не протекает, она возможна в определенных условиях (нагревание, разбавление):

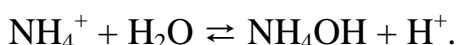
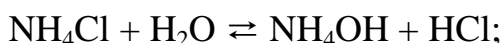


Количественной мерой гидролиза является константа гидролиза. Для первого типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}}}.$$

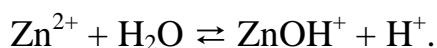
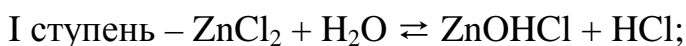
2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

а) Катион слабого основания одновалентен:

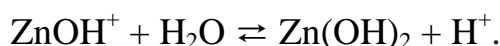


В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ , среда кислая.

б) Катион слабого основания многовалентен, гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по I ступени:



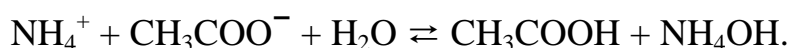
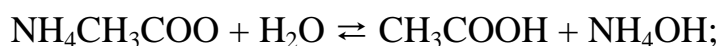
При определенных условиях (повышение температуры, разбавленные растворы) гидролиз может частично идти и по II ступени:



Для второго типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.осн}}}.$$

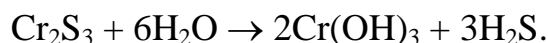
3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, протекает в значительной степени:



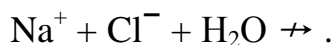
pH раствора близок к 7 и зависит от силы кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}} K_{\text{сл.осн}}}.$$

Иногда в случае образования осадка и газа гидролиз протекает до полного разложения соли, например:



4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, например:



Так как в продуктах реакции нет слабого электролита, то равновесие полностью смещено влево, т.е. гидролиз не происходит, раствор нейтрален, pH = 7.

## ***10.2. Экспериментальная часть***

### ***10.2.1. Приборы и реактивы***

Химические стаканы вместимостью 50 мл; pH-метр;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,1н),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (0,1 н),  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).



### ***10.2.2. Окраска индикаторов в различных средах***

Налить в шесть пробирок по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить в две из них раствор лакмуса, в две другие – метилоранж, в две последние – фенолфталеин (по несколько капель). Записать окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавить в пробирки с разными индикаторами по несколько капель щёлочи, в другие три пробирки – по несколько капель раствора соляной кислоты. Записать результаты в виде табл.7.

### ***10.2.3. Гидролиз солей. Определение рН среды с помощью рН-метра***

Вначале подготовить рН-метр к работе:

1. Подключить рН-метр в сеть 220 В с помощью сетевого шнура, включить прибор, повернуть ручку "Сеть" по часовой стрелке, при этом загорается контрольная лампочка. Прибору дать прогреться в течение 30 мин.

2. Ручку "Температура раствора" установить на значение температуры исследуемого раствора. Переключатель "Размах" зафиксирован в положении "15 рН".

3. Проверку и настройку рН-метра провести по одному из стандартных буферных растворов (например, с рН = 1,68; 3,56; 4,06; 6,86; 9,22). Применять буферный раствор, рН которого находится в том же диапазоне измерения, что и рН исследуемого раствора. Перед каждым погружением в стандартный или исследуемый раствор электроды тщательно промыть дистиллированной водой и чрезвычайно осторожно удалить избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. В стакан налить стандартный буферный раствор с соответствующим значением рН и опустить в него электроды.

4. Переключатель "Пределы измерения" установить на соответствующий диапазон измерения (например, в положение 1-2 рН, если буферный раствор имеет рН = 1,68 и т.д.). Переключатель "Размах" перевести в положение "ЗрН". Ручкой потенциометра "Еи" установить стрелку прибора на

деление шкалы, отвечающее значению рН стандартного раствора. Переключатель "Размах" установить снова в положение "15рН".

5. Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам: 4,06 – на диапазоне 2-5 рН; 6,88 – на диапазоне 5-8 рН; 9,22 – на диапазоне 8-11 рН. Проверить показания прибора по буферным растворам 1,66 и 9,22 рН на диапазоне 1-14 рН.

6. Для измерения рН исследуемого раствора поместить электроды в стакан, отметить показания стрелки по нижней шкале и после установления переключателей "Пределы измерений" и "Размах" на соответствующих диапазонах рН провести отсчет по верхней шкале прибора.

7. По окончании работы выключить прибор и отключить его от сети. Электроды промыть  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и оставить в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ . В пять стаканов налить по 10-15 мл: в первый стакан –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н), во второй –  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (1 н), в третий –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н), в четвертый –  $\text{ZnCl}_2$  (1 н), в пятый –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).

Измерить значения рН этих растворов с помощью рН-метра. Какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу? Составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.4. Взаимное усиление гидролиза солей***

К 5-6 каплям сульфата алюминия прибавить такой же объем карбоната натрия. Какой газ выделился и какой образовался осадок? Написать уравнение совместного гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.5. Влияние температуры на гидролиз***

К раствору ацетата натрия прилить 1-2 капли фенолфталеина. Заметить интенсивность окраски индикатора. Нагреть пробирку с раствором до кипения. Как изменилась интенсивность окраски индикатора? Объяснить полученный результат. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.3. Содержание отчета**

1. Название лабораторной работы.
2. Ее цель.
3. Отчет по опыту 10.2.2 представить в виде табл.7. Отчет по опыту 10.2.3 должен описывать устройство, принцип и порядок работы рН-метра, данные по рН различных солей представить в виде таблицы, составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  которого равна 10 моль/л ?
2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 6,3 ?
3. Определить рН растворов сильных электролитов:
  - а) 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha = 0,92$ );
  - б) 0,01 М раствора  $\text{KOH}$  ( $\alpha = 0,93$ ).
4. Определить рН 0,6 М раствора  $\text{HCl}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ).
5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Указать характер среды водных растворов этих солей.
6. Рассчитать константу гидролиза и рН водных растворов следующих солей:
  - а) 0,2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
  - б) 0,05 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## 11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с особенностями окислительно-восстановительных реакций, с важнейшими окислителями и восстановителями, приобрести навыки расстановки коэффициентов двумя методами.

#### *11.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР). Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который определяется числом общих электронных пар, смещенных от одного элемента (знак «плюс») к другому (знак «минус»). Если электронные пары не смещены, степень окисления равна нулю.

Процесс отдачи электронов в химическом процессе, приводящий к повышению степени окисления элемента, называется окислением, а элемент, теряющий электроны, – восстановителем. В роли восстановителей могут выступать нейтральные атомы металлов (K, Na, Al, Mg, Zn и др.), элементарные отрицательные ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  и др.), а также сложные анионы, молекулы, катионы металлов, в которых элемент проявляет одну из низких степеней окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.п.).

Процесс принятия электронов, приводящий к понижению степени окисления элемента, называется восстановлением, а элемент, принимающий электроны, – окислителем. В роли окислителя выступают простые вещества, образованные неметаллами ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , S и др.); катионы металлов, проявляющие одну из высоких степеней окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$  и др.), а также сложные анионы, содержащие элемент с максимальной степенью окисления ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  и т.п.).

Для расстановки коэффициентов в ОВР необходимо помнить основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

- 1) без процесса окисления невозможен процесс восстановления;
- 2) количество потерянных электронов должно быть равно количеству принятых;
- 3) количество одноименных атомов в левой части уравнения должно быть равно количеству таких же атомов в правой части этого уравнения .

Существует два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций ).

Последовательность решения ОВР методом электронного баланса такая.

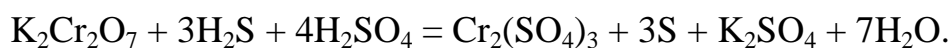
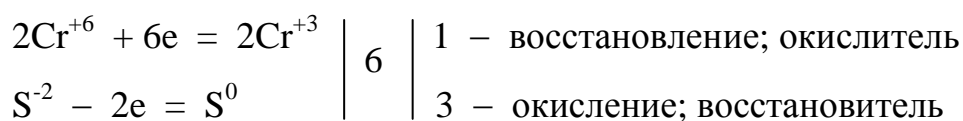
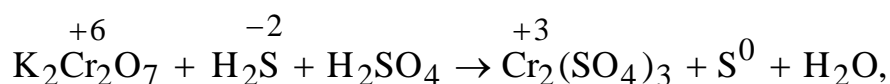
1. Определение степени окисления всех элементов в левой и правой частях схемы реакции и выявление элементов, изменивших степень окисления.

2. Составление схемы перехода электронов, нахождение окислителя и восстановителя.

3. Подобрать множители так, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым.

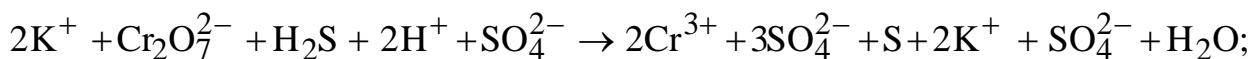
4. Расстановка коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления, затем – перед элементами, не изменившими степени окисления: катионами металлов, анионами кислотных остатков, атомами водорода. Проверка правильности решения – по числу атомов кислорода.

Например:

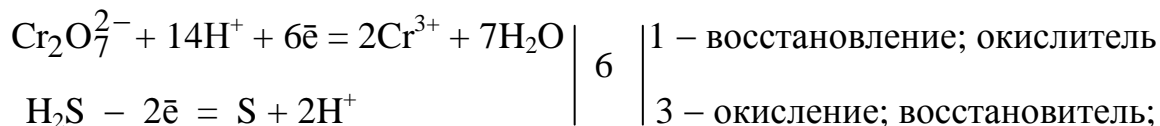


Особенности электронно-ионного уравнения заключаются в том, что подбор коэффициентов производится на основании составления полуреакций процесса окисления и восстановления. Для этого составляются:

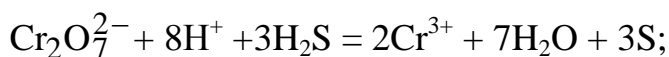
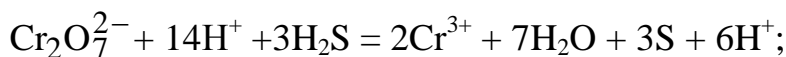
1) ионное уравнение реакции с учетом силы электролита и растворимости веществ:



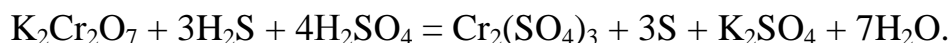
2) полуреакции:



3) ионное уравнение с коэффициентами:



4) полное молекулярное уравнение:



Для составления полуреакций необходимо знать правила стяжения:

1. В кислой среде недостаток кислорода компенсируется молекулами воды; в противоположной стороне ставятся катионы водорода.

2. В щелочной среде недостаток кислорода восполняется ионами  $\text{OH}^-$ , в противоположной стороне записывается вода.

3. В нейтральной среде:

а) если кислорода меньше слева, то применяется правило кислой среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{H}^+$ );

б) если кислорода меньше справа, то применяется правило щелочной среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{OH}^-$ ).

## **11.2. Экспериментальная часть**

### **11.2.1. Приборы и реактивы**

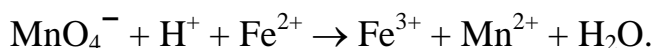
0,5 н растворы веществ:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ ; 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 н  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

### **11.2.2. Окисление ионов $\text{Cr}^{3+}$ перекисью водорода**

В пробирку налить 2-4 капли раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , прибавлять раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока выпавший первоначально осадок не растворится. К полученному хромиту в щелочной среде добавить несколько капель раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагреть до изменения окраски. Составить схему реакции и уравнять одним из методов. Сделать вывод о влиянии степени окисления на функцию восстановителя.

### **11.2.3. Окисление ионов $\text{Fe}^{2+}$ ионами $\text{MnO}_4^-$ в кислой среде**

В пробирку налить 5-6 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и столько же раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем по каплям прилить раствор соли железа  $\text{FeSO}_4$  до полного обесцвечивания раствора. Реакция выражается схемой:



В обесцвеченный раствор добавить несколько капель раствора роданида калия  $\text{KCNS}$ . Появление кроваво-красной окраски, характерной для раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , доказывает, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окислились в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Составить полное уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

### **11.2.4. Окислительные свойства дихромата калия**

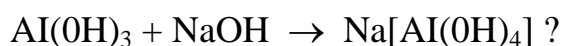
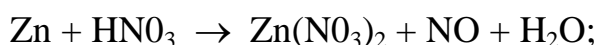
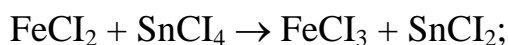
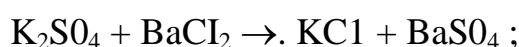
В четыре пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавить такой же объем раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). В первую пробирку прилить 4-5 капель раствора соли железа  $\text{FeSO}_4$ , во вторую – 4-5 капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в третью – 4-5 капель нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , в четвертую – 4-5 капель иодида калия  $\text{KI}$ .

### 11.3. Содержание отчета

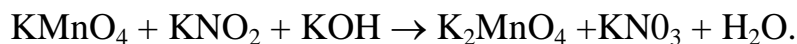
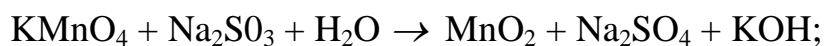
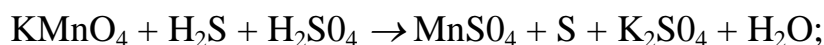
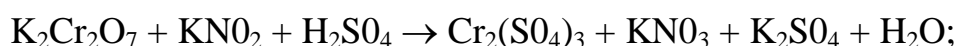
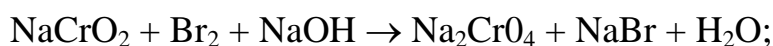
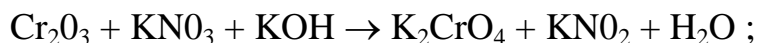
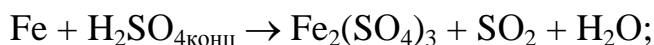
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 11.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

I. Какие из перечисленных реакций можно отнести к окислительно-восстановительным:



2. Уравнять следующие схемы химических реакций :



3. Рассчитать, сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с помощью 30 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$ .

4. Определить, какой объем 0,2 М раствора  $\text{I}_2$  можно восстановить 4 г  $\text{H}_2\text{S}$ .



## 12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Цель работы:** ознакомиться с работой гальванических элементов.

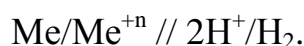
#### 12.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

При погружении металла в раствор на поверхности раздела возникает разность потенциалов за счет гидратации ионов металла и перехода их в раствор:

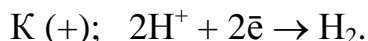
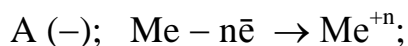


Разность потенциалов возникающего двойного электрического слоя называется электродным потенциалом, а после установления равновесия – равновесным электродным потенциалом. Его величина зависит от восстановительной активности металла, энтальпии гидратации, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Определить величину электродного потенциала металла прямым измерением невозможно. Поэтому используют компенсационный метод измерения. Для этого составляют гальванический элемент из исследуемого металла, погруженного в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормального водородного электрода.

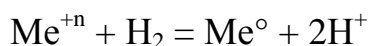
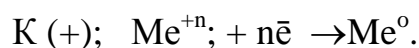
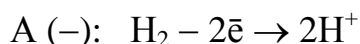
Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в энергию электрическую, называется гальваническим элементом. Электродный потенциал нормального водородного электрода принимается за нуль. Разность потенциалов гальванического элемента, у которого один полуэлемент – стандартный водородный электрод, а другой – металл в растворе своей соли, принимается за стандартный электродный потенциал металла ( $E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ). Схема гальванического элемента изображается так:



Если металл активный, то он выполняет роль анода, а водородный электрод – роль катода:



Стандартный электродный потенциал такого металла принимается со знаком "минус", а для металла, выполняющего роль катода, – со знаком "плюс".



Располагая металлы по возрастанию их стандартных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжения металлов:

Li/Li <sup>+</sup>	K/K <sup>+</sup>	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Na/Na <sup>+</sup>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>
-3,02	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,05	-0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	
-0,44	-0,25	-0,13	-0,126	0	+0,34	+0,8	

Чем более отрицательный потенциал, тем сильнее восстановительные свойства металлов. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем более сильными окислителями являются ионы металла.

При работе гальванических элементов роль анода выполняет металл, расположенный в ряду напряжений левее, а катода – правее. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – потенциал металла, помещенного в раствор своей соли, В;

E<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – число электронов, участвующих в данной электродной полуреакции;

C – концентрация ионов металла, моль/л.

ЭДС гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} .$$

## **12.2. Экспериментальная часть**

### **12.2.1. Приборы и реактивы**

Два батарейных стакана вместимостью по 200 мл, медная и цинковая пластины, U-образная трубка, заполненная раствором KCl с агар-агаром, потенциометр Р-307, нормальный элемент Вестона, растворы CuSO<sub>4</sub> (1 М), ZnSO<sub>4</sub> (1 М), CuSO<sub>4</sub> (0,1 М), ZnSO<sub>4</sub> (0,1 М).

### **12.2.2. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля**

1. Собрать гальванический элемент по схеме (рис.6):



Для этого сосуды промыть дистиллированной водой и наполнить до метки: один сосуд – 1 М раствором ZnSO<sub>4</sub>, другой – 1 М раствором CuSO<sub>4</sub>. Вставить в раствор ZnSO<sub>4</sub> цинковый электрод, а в раствор CuSO<sub>4</sub> -медный, растворы соединить электролитическим мостиком.

2.К зажимам 1 (X<sub>1</sub>) или 2 (X<sub>2</sub>) подключить электроды исследуемого элемента, соблюдая полярность .

3. Переключатель 21 установить в положение X<sub>1</sub> или X<sub>2</sub> в зависимости от того, к каким зажимам подключены электроды исследуемого элемента.

4. Включить дополнительное сопротивление нажатием кнопки 18 и последовательным вращением ручек 6, 7, 8, 9, 10, 11 декадных переключателей произвести грубое уравнивание (компенсирование) ЭДС исследуемого элемента до установления стрелки гальванометра в нулевое положение.

5. Выключают кнопку 18 и включают кнопку 19, последовательным вращением указанных выше ручек декадных переключателей производят точное уравнивание ЭДС исследуемого элемента.

6. Значение ЭДС исследуемого элемента отсчитывают по цифрам в окошках 12-17. Для этого цифровые значения в окошках умножают на множитель, стоящий у окошка, и полученные данные суммируют.

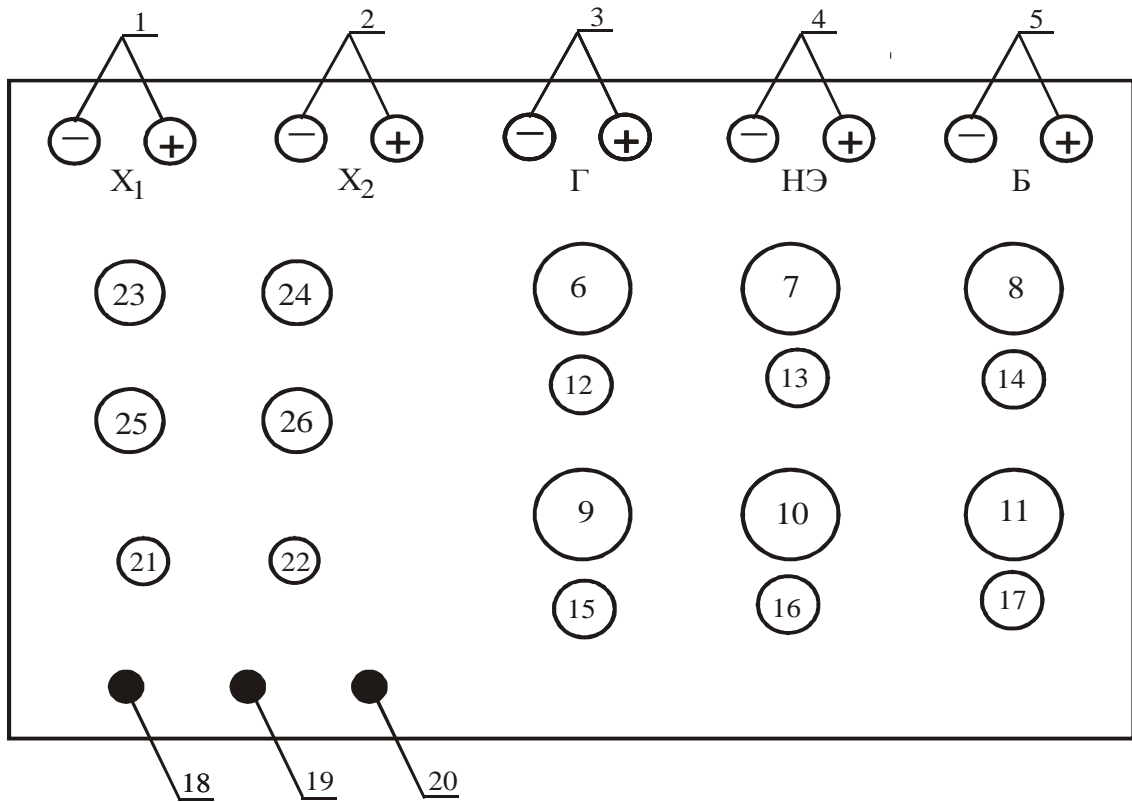


Рис. 6. Панель потенциометра Р-307:

1 и 2 – зажимы исследуемого гальванического элемента ( $X_1$  и  $X_2$ ); 3 – зажимы гальванометра; 4 – зажимы нормального элемента (НЭ); 5 – зажимы батарей (Б); 6-11 – ручки декадных переключателей; 12-17 – числовые значения ЭДС для шести декадных сопротивлений; 18 – кнопка для включения дополнительного сопротивления; 19 – кнопка для включения декадных сопротивлений; 20 – кнопка для успокоения колебания стрелки гальванометра; 21 – ручка переключателя для включения нормального элемента и исследуемого элемента; 22 – ручка переключателя для установки числового значения ЭДС нормального элемента при заданной температуре; 23 и 24 – ручки для грубой настройки потенциометра по рабочему току; 25 и 26 – ручки для точной настройки потенциометра по рабочему току

Результаты измерения заносят в табл.8.

Таблица 8

Элемент	ЭДС элемента, В		Ошибка	
	$E_{\text{экс}}$	$E_{\text{теор}}$	абсолютная	относительная
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1 М)//CuSO <sub>4</sub> (1 М)/Cu				
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (0,1 М)//CuSO <sub>4</sub> (0,1 М)/Cu				

7. Из сосуда выливают 1 М раствор ZnSO<sub>4</sub> и 1 М раствор CuSO<sub>4</sub>, электроды промывают дистиллированной водой, а затем сосуда заполняют до метки 0,1 М растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. ЭДС элемента измеряют компенсационным методом.

### **Обработка результатов**

1. Вычислить теоретическое значение ЭДС элементов, приведенных в таблице, по уравнению Нернста.

2. Вычислить абсолютную ошибку по формуле  $\Delta E = E_{\text{экс}} - E_{\text{теор}}$ .

3. Рассчитать относительную ошибку ЭДС элемента по уравнению

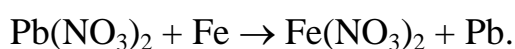
$$\% \Delta E = \frac{\Delta E \cdot 100}{E_{\text{теор}}}$$

### **12.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **12.4. Задачи для самостоятельного решения**

I. Написать схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит окислительно-восстановительная реакция:



2. При какой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала (ответ 0,3 моль/л)?

3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,236 В. Вычислить концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  (в молях на литр).

4. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, в котором  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л, а  $[Ni^{2+}] = 0,1$  моль/л.

5. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

6. При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (моль на литр) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода ?

7. Какой гальванический элемент называется концентрационным ? Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы  $AgNO_3$ .

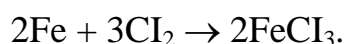
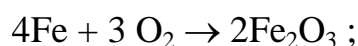
## 13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть механизм и условия протекания электрохимической коррозии, провести сравнение с химической коррозией.

### *13.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

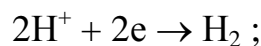
Коррозией называют разрушение металла под действием окружающей среды. Коррозия по механизму протекания делится на химическую и электрохимическую. Химическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролита-

ми. Почти все металлы при повышенной температуре реагируют с кислородом, галогенами, серой, сернистым газом. Примеры химической коррозии:

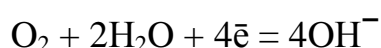


Большинство металлов, соприкасаясь с электролитом – водными растворами солей, кислот, оснований, способны проводить электрический ток. Так как в машиностроении применяются неоднородные металлы (сплавы), содержащие примеси, то создаются условия для работы гальванического элемента. В возникшей микрогальванопаре роль анода выполняет участок с более отрицательным электродным потенциалом, а катода – с более положительным потенциалом. Анодные участки гальванических пар подвергаются разрушению, а на катодных участках происходит восстановление окислителей – деполяризаторов. Наиболее часто встречаются два вида катодного процесса:

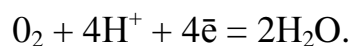
1) восстановление ионов водорода – коррозия с водородной деполяризацией:



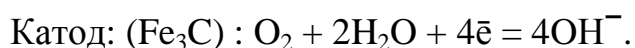
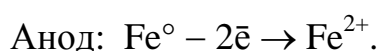
2) восстановление молекул кислорода в нейтральной, щелочной средах:



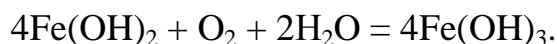
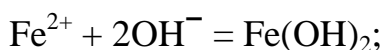
и в кислой среде:



Это коррозия с кислородной деполяризацией. Типичным случаем коррозии с поглощением кислорода может служить ржавление технического железа (чугунов) во влажном воздухе. Роль анода выполняет железо,  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44\text{В}$ , а катода – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , электродный потенциал которого более положителен.



Продуктом коррозии является гидроксид железа (II), постепенно окисляющийся до гидроксида железа (III):



Все применяемые способы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- 1) различные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- 2) обработка среды, в которой находится металл (ингибиторы);
- 3) электрохимические методы (протекторная, катодная защиты).

## ***13.2. Экспериментальная часть***

### ***13.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы: HCl (0,1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2н), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; металлы: Zn, Cu, Al, Fe, Sn.

### ***13.2.2. Влияние образования гальванической пары на коррозию металла***

1. Налить в пробирку немного 0,1н раствора соляной кислоты и погрузить в него кусочек цинка. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к цинку. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе проволочкой к цинку и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии. В каком случае процесс протекает интенсивнее?

2. Налить в пробирку немного 2н раствора серной кислоты и погрузить в него кусочек алюминия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к алюминию. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе про-



волочкой к алюминию и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии.

### ***13.2.3. Коррозия оцинкованного и луженого железа***

В две пробирки налить до половины объема дистиллированной воды и добавить по 5-6 капель 2н раствора серной кислоты и красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  (эта соль является чувствительным реактивом на присутствие в растворе ионов  $Fe^{2+}$ , с которыми образует интенсивное окрашенное соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – турнбулеву синь). В одну из пробирок опустить железную проволоку, соединенную с цинком, в другую – железную проволоку, соединенную с оловом. Наблюдать через некоторое время изменение окраски в одной из пробирок. Чем это объясняется? Почему в другой пробирке синее окрашивание не появляется? Составить уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

### ***13.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***13.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Чем отличается коррозия технического железа в кислой среде от коррозии его в нейтральной среде?
2. Какие металлы интенсивно разрушаются в щелочной среде?
3. Как протекает коррозия железа, покрытого никелем, в атмосфере при нарушении целостности покрытия?
4. В каком случае коррозия протекает интенсивнее: при контакте железа с никелем или с оловом, в нейтральной или кислой средах?

5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром ? Почему ? Составить уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии ?

6. Составить уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары «алюминий-железо». Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях ?

7. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии ?

8. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты стального корпуса судна: магний, алюминий, медь ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии ?

9. Как происходит атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия ? Составить уравнения анодного и катодного процессов.

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях ?

## **14. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13**

### **ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

**Цель работы:** рассмотреть процессы, протекающие при электролизе на металлических и инертных электродах.

#### **14.1. Краткие теоретические сведения [1; 2, с.293-304]**

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием внешнего источника постоянно-

го тока. Сущность процесса электролиза заключается в восстановлении на катоде и в окислении на аноде. Электроды, на которых происходит разряд ионов, могут быть нерастворимыми (графит, платина) и растворимыми (цинк, медь, никель).

Различают электролиз растворов и расплавов. Рассмотрим электролиз водного раствора соляной кислоты, осуществляемый в электролизере (рис.7).

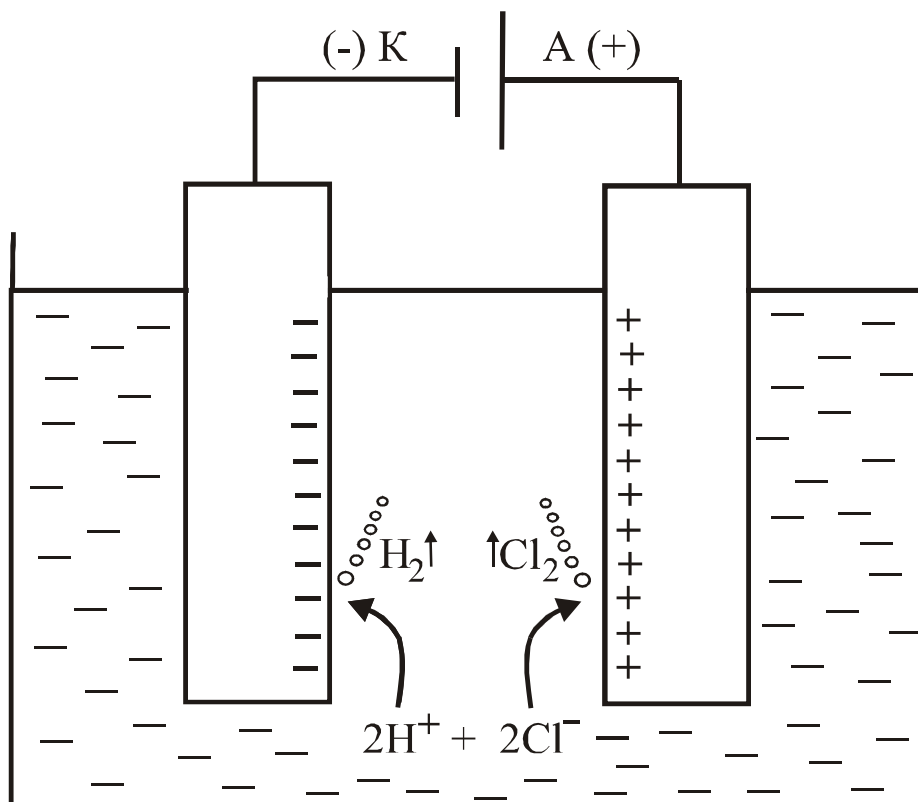
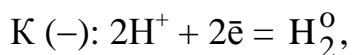
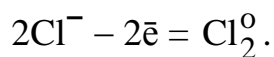


Рис.7. Электролизная ванна

Катионы водорода, образующиеся при диссоциации соляной кислоты ( $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются:



а ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , притягиваясь к аноду, отдают ему электроны и окисляются:



Разность потенциалов, равная по величине ЭДС возникшего гальванического элемента, которую необходимо приложить извне для того, чтобы начал протекать электролиз, называется напряжением разложения ( $E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$ ). Дополнительное напряжение, которое необходимо приложить для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением  $\eta$ . Последнее вызывается затрудненностью разрядки того или иного иона при данных условиях электролиза. Оно зависит от природы ионов, материала электрода, состояния поверхности электрода, состава электролита, температуры и других факторов:

$$\eta = E_{\text{разл}}^{\text{реальн}} - E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$$

При разрядке ионов металлов перенапряжение – очень малая величина. Значительных величин оно достигает при разрядке водорода и кислорода. Последовательность разрядки ионов при электролизе такова:

1. На катоде – в первую очередь восстанавливаются ионы с более положительным потенциалом разложения (в силу высоких значений перенапряжения выделения водорода становится возможным восстановление из водных растворов всех металлов, стоящих в ряду напряжений после алюминия).

2. На аноде – окисляются частицы, имеющие более отрицательный потенциал разложения, в такой последовательности:

	$S^{2-}/S^0$ ;	$2I^-/I_2^0$	$2Br^-/Br_2^0$	$2Cl^-/Cl_2^0$	$2OH^-/O_2^0 + 4H^+$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	0,48	0,53	1,07	1,36	1,7

	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$2F^-/F_2^0$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	2,01	2,5	2,6	2,85

То есть из водного раствора могут окисляться на аноде только ионы бескислородных кислот, ионы кислородсодержащих кислот и ион фтора в

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятые из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклянная посуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратит внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

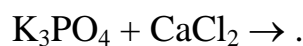
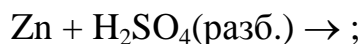
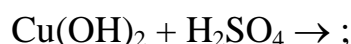
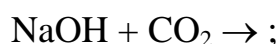
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

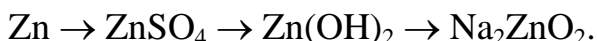
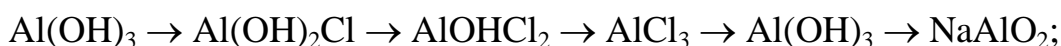
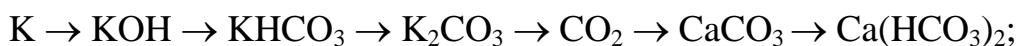
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A (\text{атомная масса})}{B (\text{валентность})}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M (\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M (\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M (\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов Me;

$B$  – валентность Me.

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

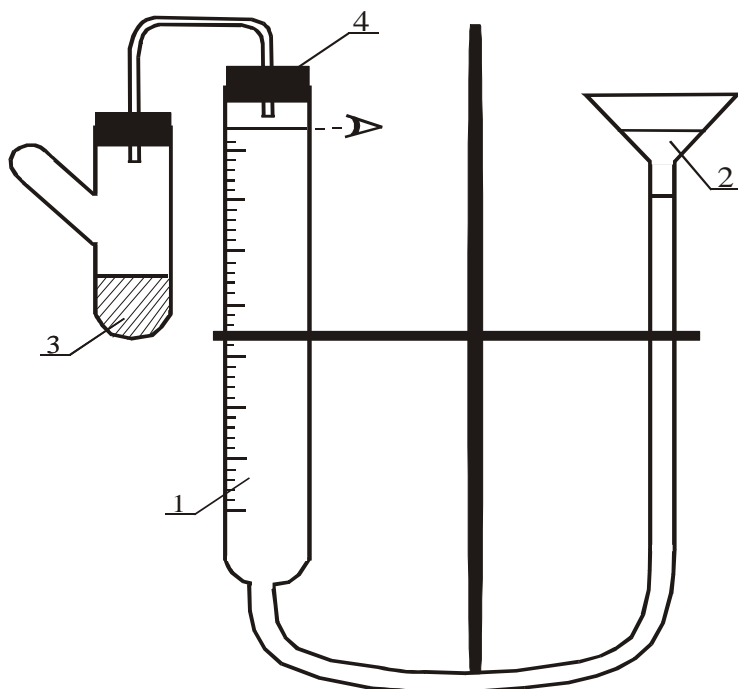


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### *4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]*

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{pV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$p$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

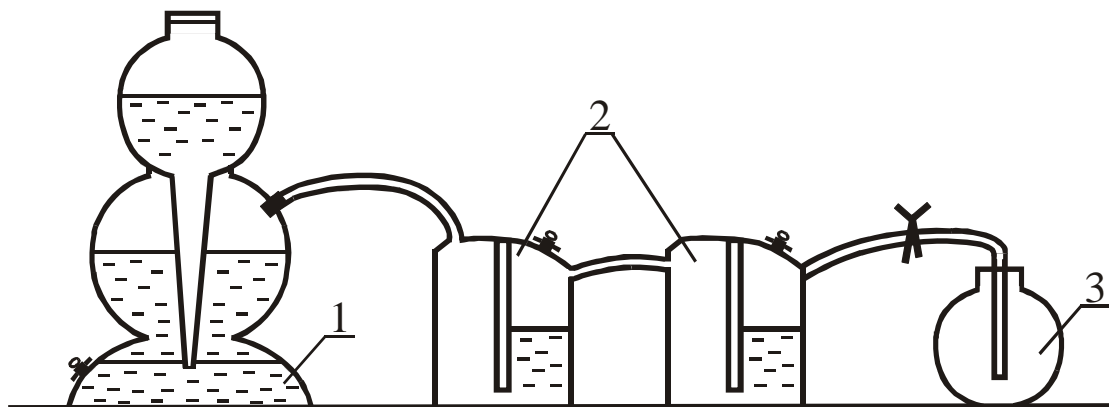


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при 21 °С и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При 27 °С и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при 39 °С и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при 27 °С кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу 1 м<sup>3</sup> воздуха при 17 °С и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

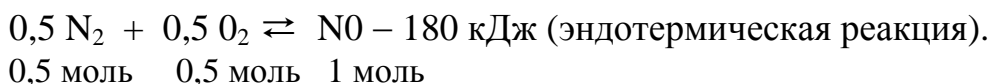
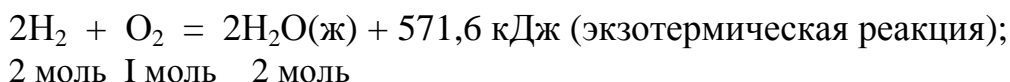
*Цель работы:* ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

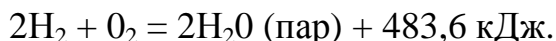
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термохимии рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

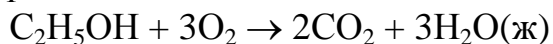
$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(пар)}}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр. исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0)$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

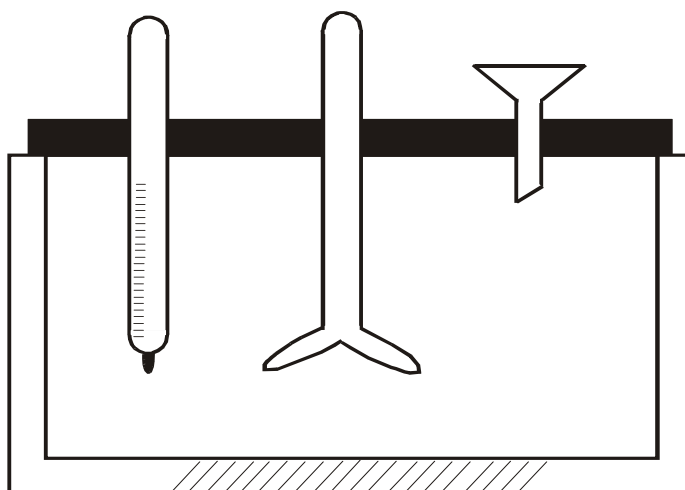


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

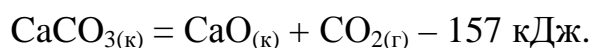
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

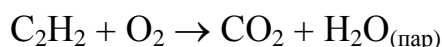
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



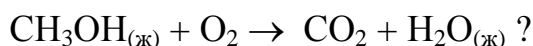
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



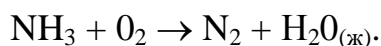
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

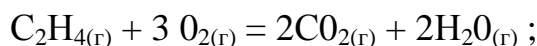


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

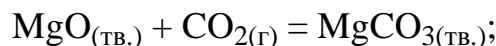
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж / моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

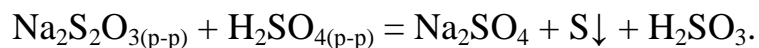
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### 6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

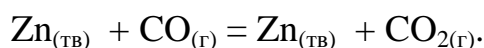
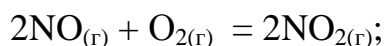
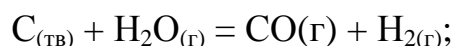
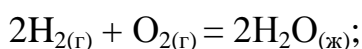
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

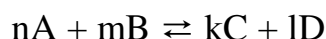
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

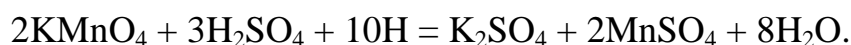
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

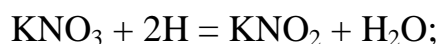
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



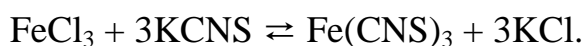
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

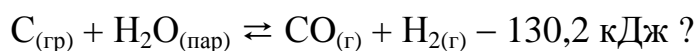
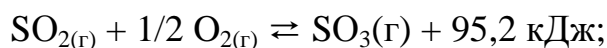
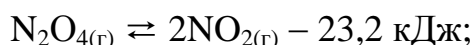


### 7.3. Содержание отчета

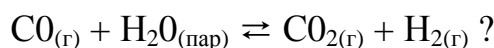
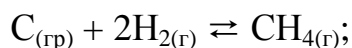
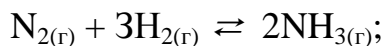
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C \%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  – число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  – число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса раствора X, г	Соль Y	Процентная концентрация C, %	Количество, г	Нормальность раствора C <sub>н</sub> , моль/л		
				растворенного вещества			растворителя
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/мл}$ , то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить  $X$  мл раствора кислоты  $У$ , нормальность которой  $C_{\text{н}}$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления  $X$  мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_{\text{н}}$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема  $X$  и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация $C_H$ , моль/л	$\rho$ , мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $\text{AlCl}_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора КСІ при 40 °С (313 К) взято 50 г воды и 20 г КСІ. Какова растворимость КСІ в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Найти массу кристаллов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### 9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

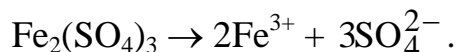
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

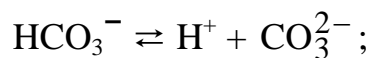
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



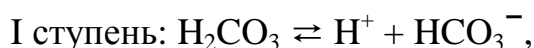
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

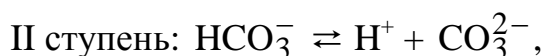


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

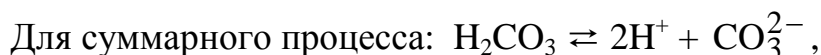
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



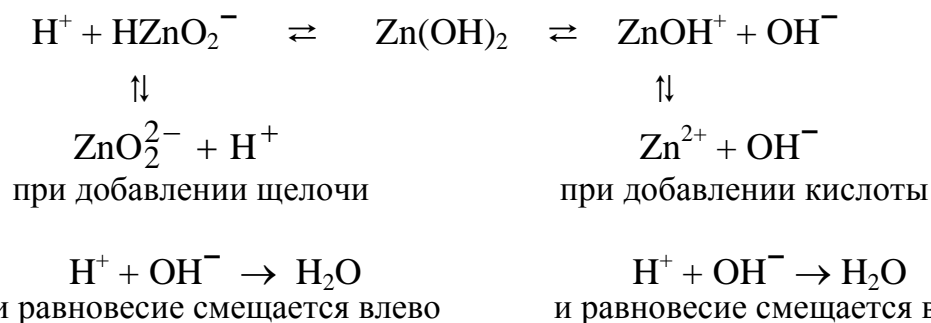
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



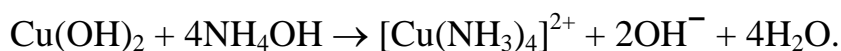
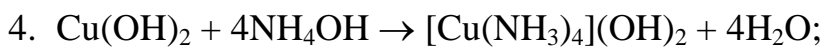
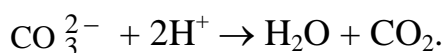
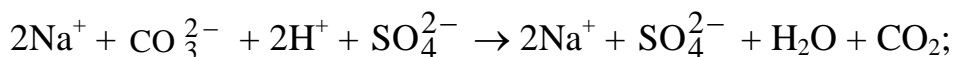
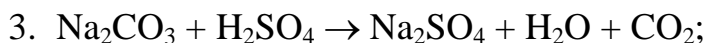
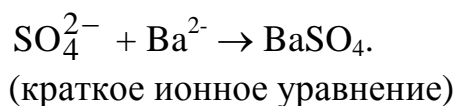
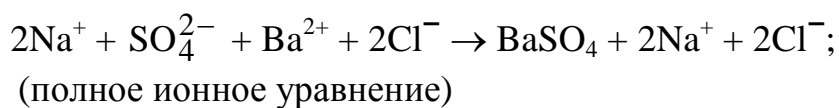
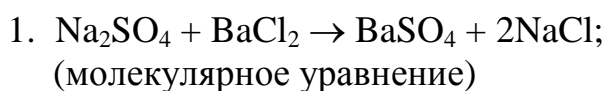
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

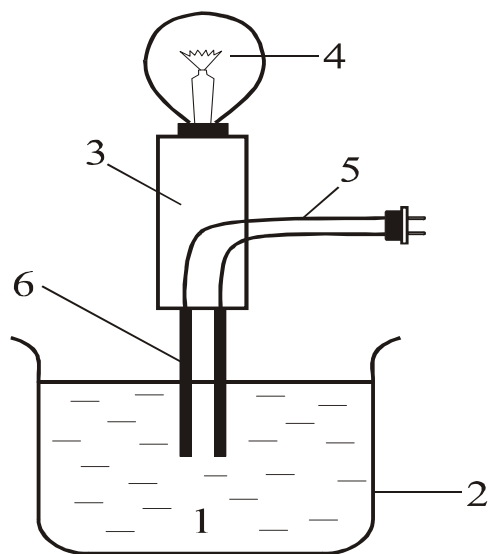


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не зажигается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить зажигание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### ***9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот***

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### ***9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита***

***Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.*** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

***Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.*** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### ***9.2.5. Ионообменные реакции***

***Образование слабого электролита.*** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

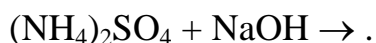
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

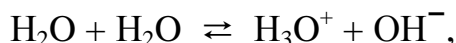
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

Индикатор	Среда (цвет и интервал рН)		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метилоранж	Оранжевый ( $4 > \text{pH} > 3,1$ ) Красный ( $\text{pH} < 3,1$ )	Желтый	Желтый
Лакмус	Красный ( $\text{pH} < 5$ )	Фиолетовый ( $8 > \text{pH} > 5$ )	Синий ( $\text{pH} > 8$ )
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-розовый ( $\text{pH} > 8$ ) Малиновый ( $\text{pH} > 9,8$ )

Часто пользуются индикаторной бумагой, на которую наносят индикатор. Универсальная индикаторная бумага может менять цвет в широком интервале рН, например, от  $\text{pH} = 1$  до  $\text{pH} = 14$ .

Второй способ – это определение рН с помощью прибора, он характеризуется высокой точностью. В лабораториях используют приборы рН-340, рН-262, ЭВ-74 и др.

Датчиком величины рН раствора (индикаторным электродом) служит стеклянный электрод, мембранная ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Внутри стеклянного электрода находится контактный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем хлорида серебра, опущенная в стандартный 0,1 М раствор HCl.

Разность потенциалов, возникающая на стеклянной мембране, является функцией разности концентрации ионов водорода в стандартном и исследуемом растворе. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом стандартного хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения (рис.5).

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель, с которыми связан датчик ДЛ-02, размещены в металлическом корпусе. Все ручки управления выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлен милливольтметр со шкалой  $\text{pH} = 1-14$ . Предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации измерения характеристик электродной системы при измерении температуры раствора. Настраивают рН-метр по буферным растворам.

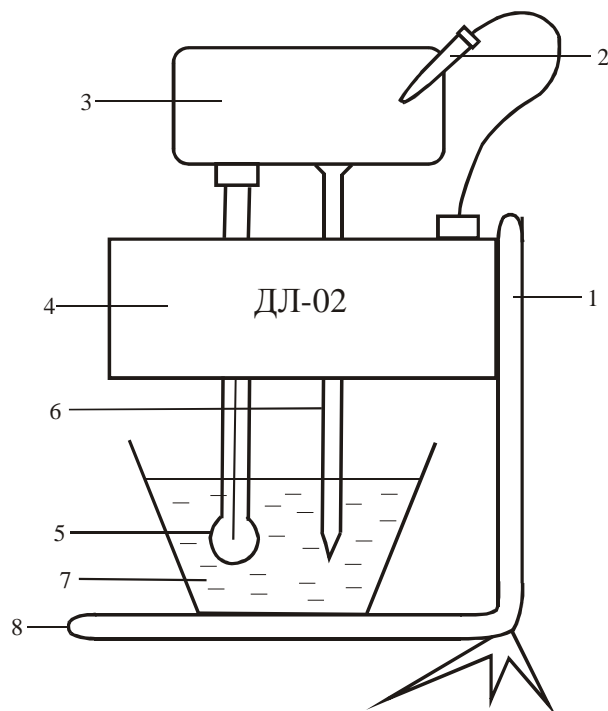


Рис. 5. Датчик ДЛ-02:

- 1 – штанга с треногой; 2 – стандартный хлорсеребряный электрод;  
 3 – бачок с насыщенным раствором КСl; 4 – защитные экраны;  
 5 – стеклянный электрод; 6 – электролитический ключ;  
 7 – стаканчик с исследуемым раствором; 8 – столик

### 10.1.3. Гидролиз солей

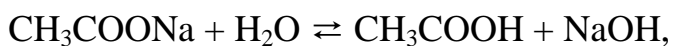
Гидролизом солей называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию малодиссоциируемых веществ.

В результате гидролиза солей меняется концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , поэтому растворы многих солей показывают кислую или щелочную реакцию среды.

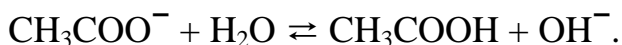
По отношению к гидролизу различают несколько типов солей:

1) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (протекает частично):

а) Анион слабой кислоты одновалентен:

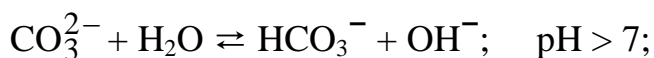
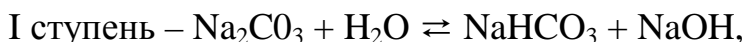


в ионном виде

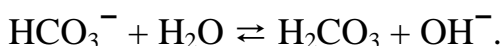
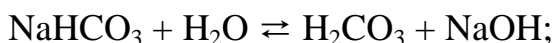


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

б) Анион слабой кислоты многовалентен, гидролиз протекает ступенчато:



II ступень обычно в нормальных условиях не протекает, она возможна в определенных условиях (нагревание, разбавление):

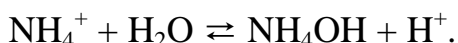
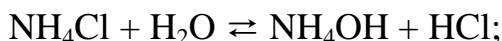


Количественной мерой гидролиза является константа гидролиза. Для первого типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}}}.$$

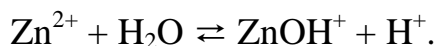
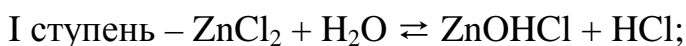
2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

а) Катион слабого основания одновалентен:

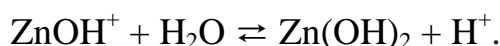


В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ , среда кислая.

б) Катион слабого основания многовалентен, гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по I ступени:



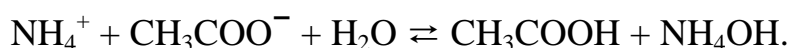
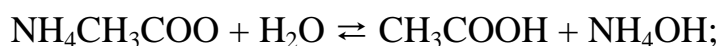
При определенных условиях (повышение температуры, разбавленные растворы) гидролиз может частично идти и по II ступени:



Для второго типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.осн}}}.$$

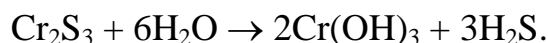
3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, протекает в значительной степени:



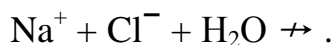
pH раствора близок к 7 и зависит от силы кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}} K_{\text{сл.осн}}}.$$

Иногда в случае образования осадка и газа гидролиз протекает до полного разложения соли, например:



4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, например:



Так как в продуктах реакции нет слабого электролита, то равновесие полностью смещено влево, т.е. гидролиз не происходит, раствор нейтрален, pH = 7.

## ***10.2. Экспериментальная часть***

### ***10.2.1. Приборы и реактивы***

Химические стаканы вместимостью 50 мл; pH-метр;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,1н),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (0,1 н),  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).



### ***10.2.2. Окраска индикаторов в различных средах***

Налить в шесть пробирок по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить в две из них раствор лакмуса, в две другие – метилоранж, в две последние – фенолфталеин (по несколько капель). Записать окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавить в пробирки с разными индикаторами по несколько капель щёлочи, в другие три пробирки – по несколько капель раствора соляной кислоты. Записать результаты в виде табл.7.

### ***10.2.3. Гидролиз солей. Определение рН среды с помощью рН-метра***

Вначале подготовить рН-метр к работе:

1. Подключить рН-метр в сеть 220 В с помощью сетевого шнура, включить прибор, повернуть ручку "Сеть" по часовой стрелке, при этом загорается контрольная лампочка. Прибору дать прогреться в течение 30 мин.

2. Ручку "Температура раствора" установить на значение температуры исследуемого раствора. Переключатель "Размах" зафиксирован в положении "15 рН".

3. Проверку и настройку рН-метра провести по одному из стандартных буферных растворов (например, с рН = 1,68; 3,56; 4,06; 6,86; 9,22). Применять буферный раствор, рН которого находится в том же диапазоне измерения, что и рН исследуемого раствора. Перед каждым погружением в стандартный или исследуемый раствор электроды тщательно промыть дистиллированной водой и чрезвычайно осторожно удалить избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. В стакан налить стандартный буферный раствор с соответствующим значением рН и опустить в него электроды.

4. Переключатель "Пределы измерения" установить на соответствующий диапазон измерения (например, в положение 1-2 рН, если буферный раствор имеет рН = 1,68 и т.д.). Переключатель "Размах" перевести в положение "ЗрН". Ручкой потенциометра "Еи" установить стрелку прибора на

деление шкалы, отвечающее значению рН стандартного раствора. Переключатель "Размах" установить снова в положение "15рН".

5. Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам: 4,06 – на диапазоне 2-5 рН; 6,88 – на диапазоне 5-8 рН; 9,22 – на диапазоне 8-11 рН. Проверить показания прибора по буферным растворам 1,66 и 9,22 рН на диапазоне 1-14 рН.

6. Для измерения рН исследуемого раствора поместить электроды в стакан, отметить показания стрелки по нижней шкале и после установления переключателей "Пределы измерений" и "Размах" на соответствующих диапазонах рН провести отсчет по верхней шкале прибора.

7. По окончании работы выключить прибор и отключить его от сети. Электроды промыть  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и оставить в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ . В пять стаканов налить по 10-15 мл: в первый стакан –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н), во второй –  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (1 н), в третий –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н), в четвертый –  $\text{ZnCl}_2$  (1 н), в пятый –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).

Измерить значения рН этих растворов с помощью рН-метра. Какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу? Составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.4. Взаимное усиление гидролиза солей***

К 5-6 каплям сульфата алюминия прибавить такой же объем карбоната натрия. Какой газ выделился и какой образовался осадок? Написать уравнение совместного гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.5. Влияние температуры на гидролиз***

К раствору ацетата натрия прилить 1-2 капли фенолфталеина. Заметить интенсивность окраски индикатора. Нагреть пробирку с раствором до кипения. Как изменилась интенсивность окраски индикатора? Объяснить полученный результат. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.3. Содержание отчета**

1. Название лабораторной работы.
2. Ее цель.
3. Отчет по опыту 10.2.2 представить в виде табл.7. Отчет по опыту 10.2.3 должен описывать устройство, принцип и порядок работы рН-метра, данные по рН различных солей представить в виде таблицы, составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  которого равна 10 моль/л ?
2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 6,3 ?
3. Определить рН растворов сильных электролитов:
  - а) 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha = 0,92$ );
  - б) 0,01 М раствора  $\text{KOH}$  ( $\alpha = 0,93$ ).
4. Определить рН 0,6 М раствора  $\text{HCl}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ).
5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Указать характер среды водных растворов этих солей.
6. Рассчитать константу гидролиза и рН водных растворов следующих солей:
  - а) 0,2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
  - б) 0,05 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## 11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с особенностями окислительно-восстановительных реакций, с важнейшими окислителями и восстановителями, приобрести навыки расстановки коэффициентов двумя методами.

#### *11.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР). Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который определяется числом общих электронных пар, смещенных от одного элемента (знак «плюс») к другому (знак «минус»). Если электронные пары не смещены, степень окисления равна нулю.

Процесс отдачи электронов в химическом процессе, приводящий к повышению степени окисления элемента, называется окислением, а элемент, теряющий электроны, – восстановителем. В роли восстановителей могут выступать нейтральные атомы металлов (K, Na, Al, Mg, Zn и др.), элементарные отрицательные ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  и др.), а также сложные анионы, молекулы, катионы металлов, в которых элемент проявляет одну из низких степеней окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.п.).

Процесс принятия электронов, приводящий к понижению степени окисления элемента, называется восстановлением, а элемент, принимающий электроны, – окислителем. В роли окислителя выступают простые вещества, образованные неметаллами ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , S и др.); катионы металлов, проявляющие одну из высоких степеней окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$  и др.), а также сложные анионы, содержащие элемент с максимальной степенью окисления ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  и т.п.).

Для расстановки коэффициентов в ОВР необходимо помнить основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

- 1) без процесса окисления невозможен процесс восстановления;
- 2) количество потерянных электронов должно быть равно количеству принятых;
- 3) количество одноименных атомов в левой части уравнения должно быть равно количеству таких же атомов в правой части этого уравнения .

Существует два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций).

Последовательность решения ОВР методом электронного баланса такая.

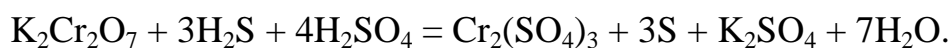
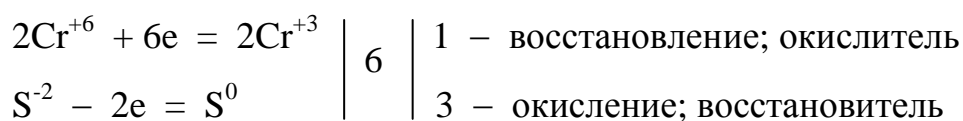
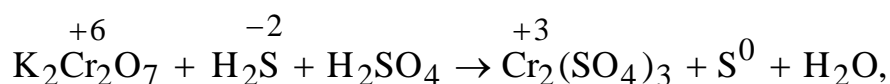
1. Определение степени окисления всех элементов в левой и правой частях схемы реакции и выявление элементов, изменивших степень окисления.

2. Составление схемы перехода электронов, нахождение окислителя и восстановителя.

3. Подобрать множители так, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым.

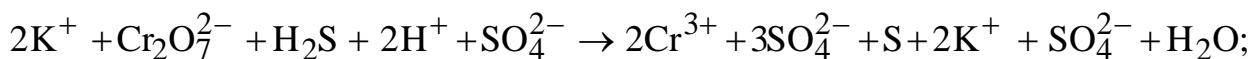
4. Расстановка коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления, затем – перед элементами, не изменившими степени окисления: катионами металлов, анионами кислотных остатков, атомами водорода. Проверка правильности решения – по числу атомов кислорода.

Например:

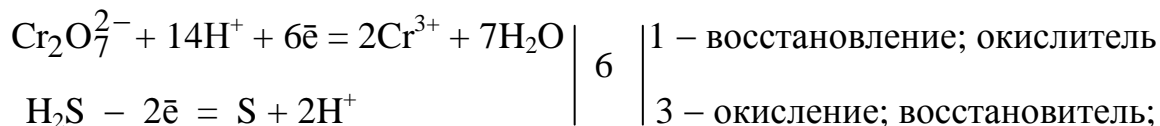


Особенности электронно-ионного уравнения заключаются в том, что подбор коэффициентов производится на основании составления полуреакций процесса окисления и восстановления. Для этого составляются:

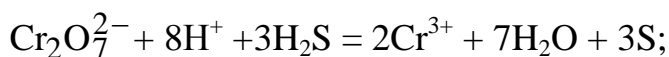
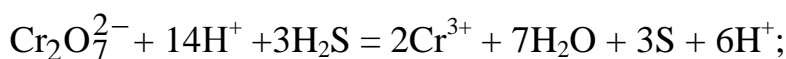
1) ионное уравнение реакции с учетом силы электролита и растворимости веществ:



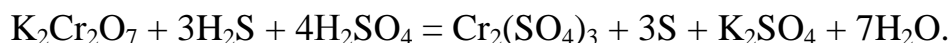
2) полуреакции:



3) ионное уравнение с коэффициентами:



4) полное молекулярное уравнение:



Для составления полуреакций необходимо знать правила стяжения:

1. В кислой среде недостаток кислорода компенсируется молекулами воды; в противоположной стороне ставятся катионы водорода.

2. В щелочной среде недостаток кислорода восполняется ионами  $\text{OH}^-$ , в противоположной стороне записывается вода.

3. В нейтральной среде:

а) если кислорода меньше слева, то применяется правило кислой среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{H}^+$ );

б) если кислорода меньше справа, то применяется правило щелочной среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{OH}^-$ ).

## **11.2. Экспериментальная часть**

### **11.2.1. Приборы и реактивы**

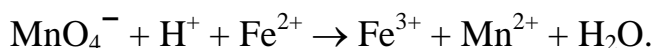
0,5 н растворы веществ:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ ; 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 н  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

### **11.2.2. Окисление ионов $\text{Cr}^{3+}$ перекисью водорода**

В пробирку налить 2-4 капли раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , прибавлять раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока выпавший первоначально осадок не растворится. К полученному хромиту в щелочной среде добавить несколько капель раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагреть до изменения окраски. Составить схему реакции и уравнять одним из методов. Сделать вывод о влиянии степени окисления на функцию восстановителя.

### **11.2.3. Окисление ионов $\text{Fe}^{2+}$ ионами $\text{MnO}_4^-$ в кислой среде**

В пробирку налить 5-6 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и столько же раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем по каплям прилить раствор соли железа  $\text{FeSO}_4$  до полного обесцвечивания раствора. Реакция выражается схемой:



В обесцвеченный раствор добавить несколько капель раствора роданида калия  $\text{KCNS}$ . Появление кроваво-красной окраски, характерной для раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , доказывает, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окислились в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Составить полное уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

### **11.2.4. Окислительные свойства дихромата калия**

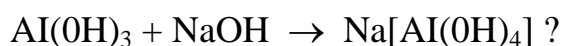
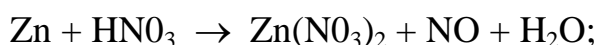
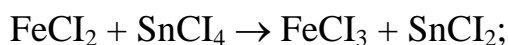
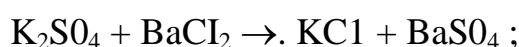
В четыре пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавить такой же объем раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). В первую пробирку прилить 4-5 капель раствора соли железа  $\text{FeSO}_4$ , во вторую – 4-5 капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в третью – 4-5 капель нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , в четвертую – 4-5 капель иодида калия  $\text{KI}$ .

### 11.3. Содержание отчета

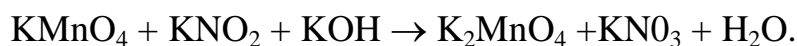
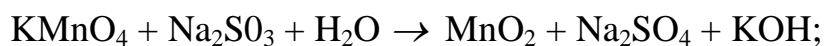
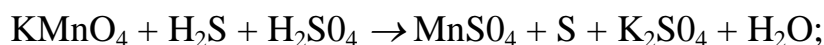
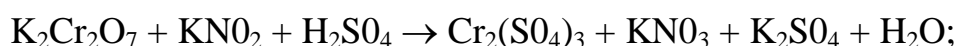
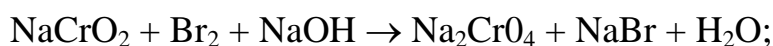
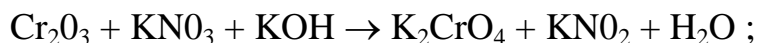
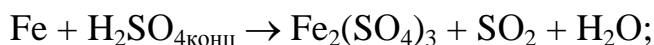
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 11.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

I. Какие из перечисленных реакций можно отнести к окислительно-восстановительным:



2. Уравнять следующие схемы химических реакций :



3. Рассчитать, сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с помощью 30 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$ .

4. Определить, какой объем 0,2 М раствора  $\text{I}_2$  можно восстановить 4 г  $\text{H}_2\text{S}$ .



## 12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Цель работы:** ознакомиться с работой гальванических элементов.

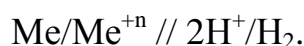
#### 12.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

При погружении металла в раствор на поверхности раздела возникает разность потенциалов за счет гидратации ионов металла и перехода их в раствор:

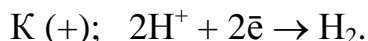
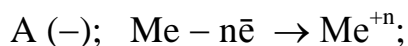


Разность потенциалов возникающего двойного электрического слоя называется электродным потенциалом, а после установления равновесия – равновесным электродным потенциалом. Его величина зависит от восстановительной активности металла, энтальпии гидратации, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Определить величину электродного потенциала металла прямым измерением невозможно. Поэтому используют компенсационный метод измерения. Для этого составляют гальванический элемент из исследуемого металла, погруженного в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормального водородного электрода.

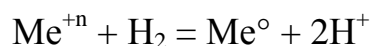
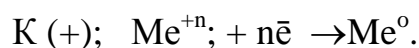
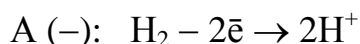
Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в энергию электрическую, называется гальваническим элементом. Электродный потенциал нормального водородного электрода принимается за нуль. Разность потенциалов гальванического элемента, у которого один полуэлемент – стандартный водородный электрод, а другой – металл в растворе своей соли, принимается за стандартный электродный потенциал металла ( $E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ). Схема гальванического элемента изображается так:



Если металл активный, то он выполняет роль анода, а водородный электрод – роль катода:



Стандартный электродный потенциал такого металла принимается со знаком "минус", а для металла, выполняющего роль катода, – со знаком "плюс".



Располагая металлы по возрастанию их стандартных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжения металлов:

Li/Li <sup>+</sup>	K/K <sup>+</sup>	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Na/Na <sup>+</sup>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>
-3,02	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,05	-0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	
-0,44	-0,25	-0,13	-0,126	0	+0,34	+0,8	

Чем более отрицательный потенциал, тем сильнее восстановительные свойства металлов. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем более сильными окислителями являются ионы металла.

При работе гальванических элементов роль анода выполняет металл, расположенный в ряду напряжений левее, а катода – правее. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – потенциал металла, помещенного в раствор своей соли, В;

E<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – число электронов, участвующих в данной электродной полуреакции;

C – концентрация ионов металла, моль/л.

ЭДС гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} .$$

## **12.2. Экспериментальная часть**

### **12.2.1. Приборы и реактивы**

Два батарейных стакана вместимостью по 200 мл, медная и цинковая пластины, U-образная трубка, заполненная раствором KCl с агар-агаром, потенциометр Р-307, нормальный элемент Вестона, растворы CuSO<sub>4</sub> (1 М), ZnSO<sub>4</sub> (1 М), CuSO<sub>4</sub> (0,1 М), ZnSO<sub>4</sub> (0,1 М).

### **12.2.2. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля**

1. Собрать гальванический элемент по схеме (рис.6):



Для этого сосуды промыть дистиллированной водой и наполнить до метки: один сосуд – 1 М раствором ZnSO<sub>4</sub>, другой – 1 М раствором CuSO<sub>4</sub>. Вставить в раствор ZnSO<sub>4</sub> цинковый электрод, а в раствор CuSO<sub>4</sub> -медный, растворы соединить электролитическим мостиком.

2.К зажимам 1 (X<sub>1</sub>) или 2 (X<sub>2</sub>) подключить электроды исследуемого элемента, соблюдая полярность .

3. Переключатель 21 установить в положение X<sub>1</sub> или X<sub>2</sub> в зависимости от того, к каким зажимам подключены электроды исследуемого элемента.

4. Включить дополнительное сопротивление нажатием кнопки 18 и последовательным вращением ручек 6, 7, 8, 9, 10, 11 декадных переключателей произвести грубое уравнивание (компенсирование) ЭДС исследуемого элемента до установления стрелки гальванометра в нулевое положение.

5. Выключают кнопку 18 и включают кнопку 19, последовательным вращением указанных выше ручек декадных переключателей производят точное уравнивание ЭДС исследуемого элемента.

6. Значение ЭДС исследуемого элемента отсчитывают по цифрам в окошках 12-17. Для этого цифровые значения в окошках умножают на множитель, стоящий у окошка, и полученные данные суммируют.

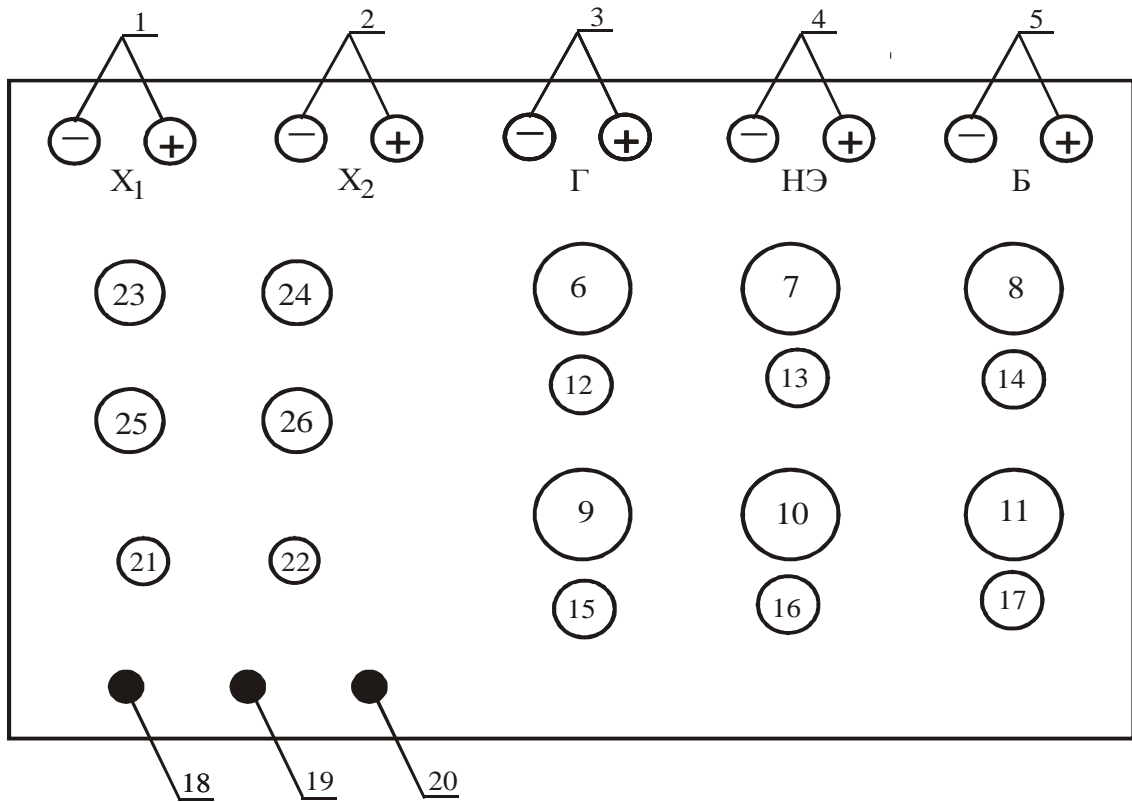


Рис. 6. Панель потенциометра Р-307:

1 и 2 – зажимы исследуемого гальванического элемента ( $X_1$  и  $X_2$ ); 3 – зажимы гальванометра; 4 – зажимы нормального элемента (НЭ); 5 – зажимы батарей (Б); 6-11 – ручки декадных переключателей; 12-17 – числовые значения ЭДС для шести декадных сопротивлений; 18 – кнопка для включения дополнительного сопротивления; 19 – кнопка для включения декадных сопротивлений; 20 – кнопка для успокоения колебания стрелки гальванометра; 21 – ручка переключателя для включения нормального элемента и исследуемого элемента; 22 – ручка переключателя для установки числового значения ЭДС нормального элемента при заданной температуре; 23 и 24 – ручки для грубой настройки потенциометра по рабочему току; 25 и 26 – ручки для точной настройки потенциометра по рабочему току

Результаты измерения заносят в табл.8.

Таблица 8

Элемент	ЭДС элемента, В		Ошибка	
	$E_{\text{экс}}$	$E_{\text{теор}}$	абсолютная	относительная
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1 М)//CuSO <sub>4</sub> (1 М)/Cu				
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (0,1 М)//CuSO <sub>4</sub> (0,1 М)/Cu				

7. Из сосуда выливают 1 М раствор ZnSO<sub>4</sub> и 1 М раствор CuSO<sub>4</sub>, электроды промывают дистиллированной водой, а затем сосуда заполняют до метки 0,1 М растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. ЭДС элемента измеряют компенсационным методом.

### **Обработка результатов**

1. Вычислить теоретическое значение ЭДС элементов, приведенных в таблице, по уравнению Нернста.

2. Вычислить абсолютную ошибку по формуле  $\Delta E = E_{\text{экс}} - E_{\text{теор}}$ .

3. Рассчитать относительную ошибку ЭДС элемента по уравнению

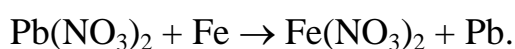
$$\% \Delta E = \frac{\Delta E \cdot 100}{E_{\text{теор}}}$$

### **12.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **12.4. Задачи для самостоятельного решения**

I. Написать схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит окислительно-восстановительная реакция:



2. При какой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала (ответ 0,3 моль/л)?

3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,236 В. Вычислить концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  (в молях на литр).

4. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, в котором  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л, а  $[Ni^{2+}] = 0,1$  моль/л.

5. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

6. При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (моль на литр) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода ?

7. Какой гальванический элемент называется концентрационным ? Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы  $AgNO_3$ .

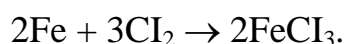
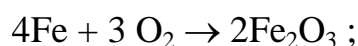
## 13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть механизм и условия протекания электрохимической коррозии, провести сравнение с химической коррозией.

### *13.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

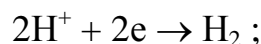
Коррозией называют разрушение металла под действием окружающей среды. Коррозия по механизму протекания делится на химическую и электрохимическую. Химическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролита-

ми. Почти все металлы при повышенной температуре реагируют с кислородом, галогенами, серой, сернистым газом. Примеры химической коррозии:

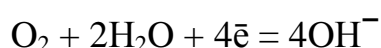


Большинство металлов, соприкасаясь с электролитом – водными растворами солей, кислот, оснований, способны проводить электрический ток. Так как в машиностроении применяются неоднородные металлы (сплавы), содержащие примеси, то создаются условия для работы гальванического элемента. В возникшей микрогальванопаре роль анода выполняет участок с более отрицательным электродным потенциалом, а катода – с более положительным потенциалом. Анодные участки гальванических пар подвергаются разрушению, а на катодных участках происходит восстановление окислителей – деполяризаторов. Наиболее часто встречаются два вида катодного процесса:

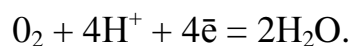
1) восстановление ионов водорода – коррозия с водородной деполяризацией:



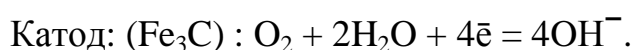
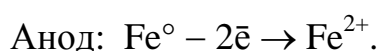
2) восстановление молекул кислорода в нейтральной, щелочной средах:



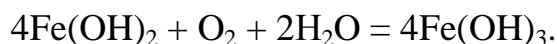
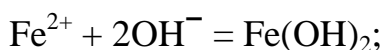
и в кислой среде:



Это коррозия с кислородной деполяризацией. Типичным случаем коррозии с поглощением кислорода может служить ржавление технического железа (чугунов) во влажном воздухе. Роль анода выполняет железо,  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44\text{В}$ , а катода – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , электродный потенциал которого более положителен.



Продуктом коррозии является гидроксид железа (II), постепенно окисляющийся до гидроксида железа (III):



Все применяемые способы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- 1) различные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- 2) обработка среды, в которой находится металл (ингибиторы);
- 3) электрохимические методы (протекторная, катодная защиты).

## ***13.2. Экспериментальная часть***

### ***13.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы: HCl (0,1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2н), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; металлы: Zn, Cu, Al, Fe, Sn.

### ***13.2.2. Влияние образования гальванической пары на коррозию металла***

1. Налить в пробирку немного 0,1н раствора соляной кислоты и погрузить в него кусочек цинка. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к цинку. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе проволочкой к цинку и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии. В каком случае процесс протекает интенсивнее?

2. Налить в пробирку немного 2н раствора серной кислоты и погрузить в него кусочек алюминия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к алюминию. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе про-



волочкой к алюминию и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии.

### ***13.2.3. Коррозия оцинкованного и луженого железа***

В две пробирки налить до половины объема дистиллированной воды и добавить по 5-6 капель 2н раствора серной кислоты и красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  (эта соль является чувствительным реактивом на присутствие в растворе ионов  $Fe^{2+}$ , с которыми образует интенсивное окрашенное соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – турнбулеву синь). В одну из пробирок опустить железную проволоку, соединенную с цинком, в другую – железную проволоку, соединенную с оловом. Наблюдать через некоторое время изменение окраски в одной из пробирок. Чем это объясняется? Почему в другой пробирке синее окрашивание не появляется? Составить уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

### ***13.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***13.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Чем отличается коррозия технического железа в кислой среде от коррозии его в нейтральной среде?
2. Какие металлы интенсивно разрушаются в щелочной среде?
3. Как протекает коррозия железа, покрытого никелем, в атмосфере при нарушении целостности покрытия?
4. В каком случае коррозия протекает интенсивнее: при контакте железа с никелем или с оловом, в нейтральной или кислой средах?

5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром ? Почему ? Составить уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии ?

6. Составить уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары «алюминий-железо». Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях ?

7. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии ?

8. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты стального корпуса судна: магний, алюминий, медь ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии ?

9. Как происходит атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия ? Составить уравнения анодного и катодного процессов.

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях ?

## **14. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13**

### **ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

**Цель работы:** рассмотреть процессы, протекающие при электролизе на металлических и инертных электродах.

#### **14.1. Краткие теоретические сведения [1; 2, с.293-304]**

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием внешнего источника постоянно-

го тока. Сущность процесса электролиза заключается в восстановлении на катоде и в окислении на аноде. Электроды, на которых происходит разряд ионов, могут быть нерастворимыми (графит, платина) и растворимыми (цинк, медь, никель).

Различают электролиз растворов и расплавов. Рассмотрим электролиз водного раствора соляной кислоты, осуществляемый в электролизере (рис.7).

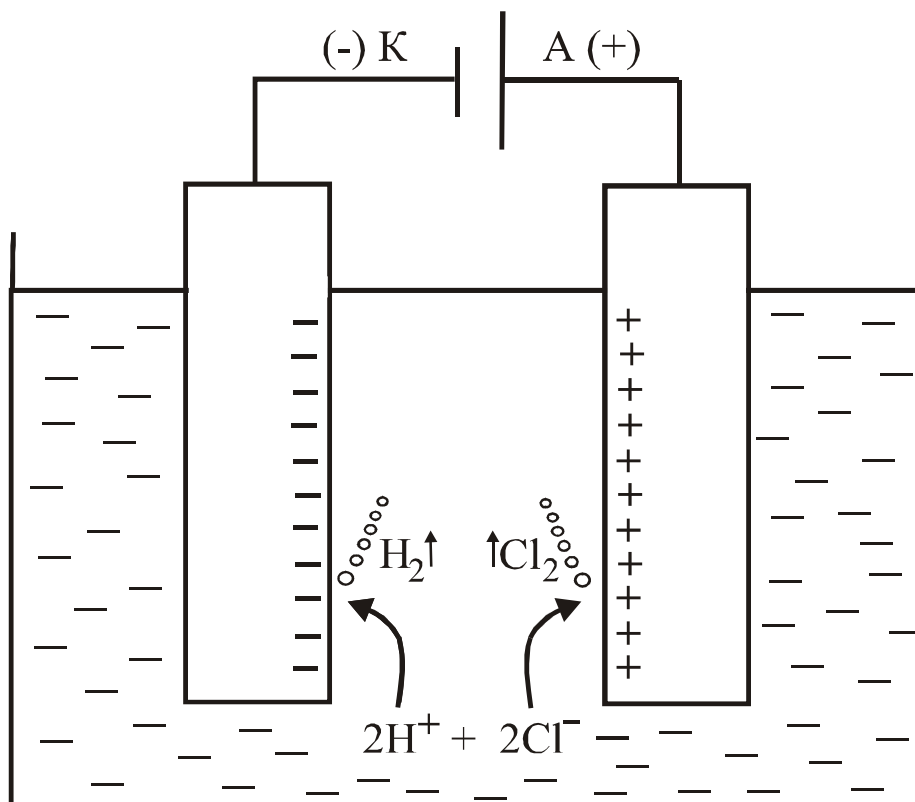
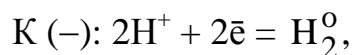
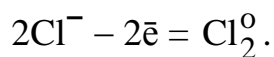


Рис.7. Электролизная ванна

Катионы водорода, образующиеся при диссоциации соляной кислоты ( $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются:



а ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , притягиваясь к аноду, отдают ему электроны и окисляются:



Разность потенциалов, равная по величине ЭДС возникшего гальванического элемента, которую необходимо приложить извне для того, чтобы начал протекать электролиз, называется напряжением разложения ( $E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$ ). Дополнительное напряжение, которое необходимо приложить для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением  $\eta$ . Последнее вызывается затрудненностью разрядки того или иного иона при данных условиях электролиза. Оно зависит от природы ионов, материала электрода, состояния поверхности электрода, состава электролита, температуры и других факторов:

$$\eta = E_{\text{разл}}^{\text{реальн}} - E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$$

При разрядке ионов металлов перенапряжение – очень малая величина. Значительных величин оно достигает при разрядке водорода и кислорода. Последовательность разрядки ионов при электролизе такова:

1. На катоде – в первую очередь восстанавливаются ионы с более положительным потенциалом разложения (в силу высоких значений перенапряжения выделения водорода становится возможным восстановление из водных растворов всех металлов, стоящих в ряду напряжений после алюминия).

2. На аноде – окисляются частицы, имеющие более отрицательный потенциал разложения, в такой последовательности:

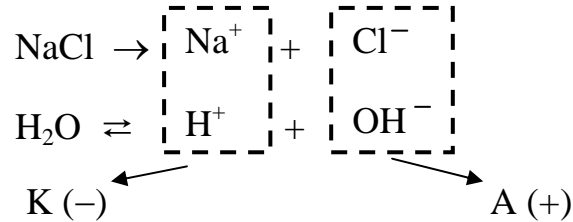
	$S^{2-}/S^0$ ;	$2I^-/I_2^0$	$2Br^-/Br_2^0$	$2Cl^-/Cl_2^0$	$2OH^-/O_2^0 + 4H^+$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	0,48	0,53	1,07	1,36	1,7

	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$2F^-/F_2^0$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	2,01	2,5	2,6	2,85

То есть из водного раствора могут окисляться на аноде только ионы бескислородных кислот, ионы кислородсодержащих кислот и ион фтора в

присутствии воды не окисляются. В случае растворимого анода окисляется материал анода.

Например, электролиз водного раствора NaCl (электроды нерастворимые, из графита) записывается так:



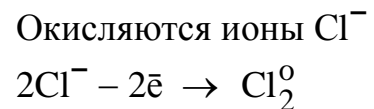
$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+}^{\circ} = -2,72 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}}^{\circ} = 1,36 \text{ В};$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{H}^+];$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,7 \text{ В}$$

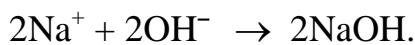
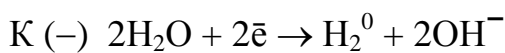
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} = 0,00 + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В};$$



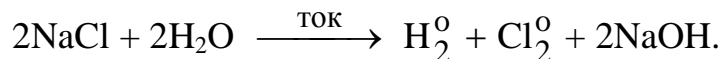
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} + \eta_{\text{H}_2}(\text{С});$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = -0,41 - 0,6 = -1,01 \text{ В}.$$

Восстанавливаются ионы водорода, но так как их мало, восстанавливается вода:



Итоговое уравнение электролиза –



Количество выделившегося на электроде вещества легко определяется на основании законов Фарадея. Математическое выражение законов Фарадея записывается в виде уравнения

$$m = \mathcal{E}_m \frac{I t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$\mathcal{E}_m$  - эквивалентная масса вещества, г/моль;

$I$  – сила тока, А;

$t$  - время электролиза, с;

$F$  – число Фарадея,

$$F = N_A \bar{e} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

## **14.2. Экспериментальная часть**

### **14.2.1. Приборы и реактивы**

U-образная трубка (рис.8); два угольных электрода, один электрод медный; 0,5 М растворы  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

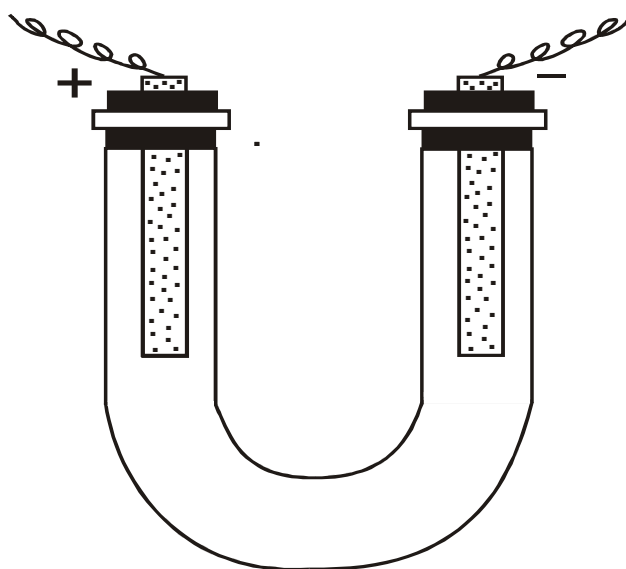


Рис.8. Прибор для электролиза (угольные электроды)

### **14.2.2. Электролиз раствора хлорида меди**

Налить в U-образную трубку раствор хлорида меди (II), вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Рассмотреть продукты электролиза. Как изменился катод? В колено трубки, где находится анод, прилить 2-3 капли раствора, содержащего крахмал и иодид калия. Что наблюдается? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. После опыта электроды тщательно вымыть.

### ***14.2.3. Электролиз раствора иодида калия***

Налить в U-образную трубку 0,5 М раствор KI, к которому прибавить 3-4 капли фенолфталеина. Вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Какой газ выделяется на катоде? От чего изменилась окраска фенолфталеина в катодном пространстве? В анодное пространство ввести 2-3 капли раствора крахмала. Как изменяется его окраска? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.2.4. Электролиз раствора сульфата натрия***

В U-образную трубку налить 0,5 М раствора сульфата натрия, к которому прибавлено 3-4 капли раствора нейтрального лакмуса. Погрузить в оба колена трубки угольные электроды, пропускать ток 5-10 мин. Наблюдать выделение пузырьков газа на электродах и изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемые изменения окраски индикатора. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Электроды промыть.

### ***14.2.5. Электролиз раствора серной кислоты с медным анодом***

В U-образную трубку налить 1 М раствор  $H_2SO_4$ , опустить в одно колено трубки угольный электрод, в другое – медный. Угольный электрод соединить с катодом, а медный – с анодом источника тока. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Наблюдать выделение газа на катоде. Почему в растворе электролита появляется голубая окраска? Что происходит с анодом? Какой металл начинает осаждаться на катоде через определенный промежуток времени? Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Рисунки приборов.

### ***14.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе водных растворов солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , если электроды угольные?

2. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , если: а) анод и катод – из угля; б) катод – из угля, анод – из меди?

3. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равны объемы газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде ?

4. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 40 мин, если сила тока равна 1,2 А ?

5. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор  $\text{AgNO}_3$  для выделения 0,27 г серебра ?

6. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за один час выделяет 0,55 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу металла.

7. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора  $\text{KOH}$  в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А ? Объем газа измерен при  $27^\circ\text{C}$  и  $1,0173 \cdot 10^5$  Па.

8. Составить уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ . Вычислить массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).



9. При электролизе растворов  $MgSO_4$  и  $ZnCl_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном катоде выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделилась на другом катоде, на анодах ?

10. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия ?

11. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $AgNO_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 40 мин? Составить уравнения процессов, происходящих на графитовом катоде и серебряном аноде.

12. При электролизе водного раствора  $Cr_2(SO_4)_3$  током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводился электролиз ?

## 15. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с методами получения и важнейшими свойствами комплексных соединений.

#### *15.1. Краткие теоретические сведения [1, с.582-606]*

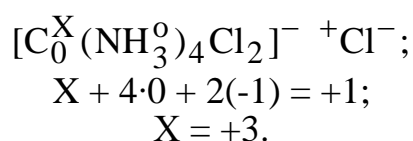
Комплексными называются соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Примерами могут служить: тетраамин меди (II) гидроксид  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , гексагидроксоалюминат натрия  $Na_3[Al(OH)_6]$ .

Центральный ион ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) называется комплексообразователем. Лучшие комплексообразователи – это ионы и атомы d-, f- и некоторых p-элементов.

Частицы, координирующиеся вокруг комплексообразователя, называются лигандами. Ими могут быть нейтральные молекулы (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO и др.); отрицательно заряженные ионы (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и частицы более сложного состава или сочетание отрицательно заряженных ионов и нейтральных молекул. В случае нейтральных лигандов комплекс является катионным: [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>, в случае отрицательных – анионным K<sub>2</sub><sup>+4</sup>[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Комплекс может быть нейтральным [Fe<sup>0</sup>(CO)<sub>5</sub>]<sup>0</sup>, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>0</sup>.

Число лигандов зависит от химической природы комплексообразователя и лигандов, соотношения радиусов центрального атома и лигандов, их зарядов и называется координационным числом (КЧ). Более часто встречаются КЧ=2, 4, 6 (соответственно с симметрией линейной, тетраэдрической, октаэдрической). Так, КЧ = 2 имеют Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>; КЧ=4 – Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>; КЧ=6 – Al<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и др.

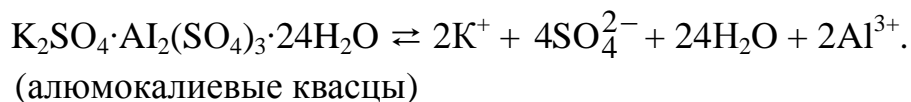
Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу. Частицы, не вошедшие в состав комплексного иона, составляют внешнюю сферу. Для определения заряда комплексообразователя необходимо определить заряд внешней сферы, затем установить заряд лигандов:



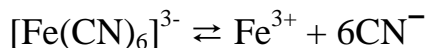
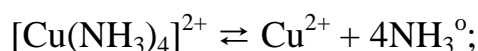
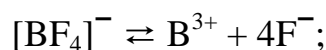
При растворении комплексного соединения в воде происходит диссоциация по месту ионной связи (сильный электролит, α > 30 %):



При диссоциации двойных солей в растворе обнаруживаются все составляющие ионы:



Однако комплексные ионы обладают различной степенью прочности. В зависимости от этого происходит диссоциация комплексного иона:



(по типу слабых электролитов, ступенчато).

Количественно диссоциация комплексного иона описывается константой нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3^0]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-14};$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^4}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-44}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион. В данном случае комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  более прочен, чем ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### ***15.2. Приборы и реактивы***

Растворы:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ (конц),  $\text{KI}$  (2н),  $\text{NaOH}$  (2н),  $\text{NH}_4\text{OH}$ (конц),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , изоамиловый спирт.

### ***15.3. Образование катионного комплекса***

Налить в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака в воде до полного растворения осадка вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Отметить цвет осадка и окраску полученного раствора. Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.4. Образование комплексного аниона**

Налить в пробирку несколько капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить немного раствора  $\text{KI}$ , к образовавшемуся осадку  $\text{HgI}_2$  добавить избыток иодида калия до полного растворения осадка вследствие образования комплексного аниона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Отметить изменение цвета. Написать молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.5. Электролитическая диссоциация комплексных соединений и двойных солей**

В одну пробирку внести 4-5 капель желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в другую – 4-5 капель раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В обе пробирки влить по 1-2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В какой из пробирок выпал черный осадок  $\text{FeS}$ ? Для проверки наличия в растворе двойной соли иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaOH}$  (2н) и нагреть на слабом пламени горелки. Поднести к отверстию пробирки (не касаясь ее краев) красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  проверить раствором хлорида бария. Появляется ли белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ? Написать уравнения электролитической диссоциации двойной и комплексной соли. Какой вывод можно сделать из этого опыта?

#### **15.6. Сравнение прочности комплексных ионов**

Налить в пробирку немного раствора  $\text{CoCl}_2$  и прибавить к нему несколько капель концентрированного раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Наблюдать появление синей окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .

Разбавляя понемногу раствор водой, заметить возвращение розовой окраски. Чем объясняется такое изменение цвета? Согласуется ли вывод со

значением константы нестойкости иона  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  ( $K_n = 2 \cdot 10^{-5}$ ) ? Прилить к раствору комплексной соли немного изоамилового спирта, энергично встряхнуть. Образуется синее кольцо над розовым раствором. Как объясняется наблюдаемое ? Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

### 15.7. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 15.8. Упражнения для самостоятельной работы

1. Определить степень окисления и координационное число комплекссообразователя в следующих комплексных соединениях:

- а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$  ;
- б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  ;
- в)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$  ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений:

- а)  $[\overset{+3}{\text{Bi}}\text{I}_4]$  ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$  ;
- б)  $[\overset{+2}{\text{Pd}}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Hg}}\text{Br}_4]$ ;
- в)  $[\overset{+3}{\text{Au}}\text{Cl}_4]$ ,  $[\overset{+}{\text{Ag}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .

3. Написать координационные формулы следующих соединений, комплекссообразователь которых имеет координационное число, равное шести:

- а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ ;  
 б)  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4(\text{NH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

4. Написать уравнения электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Написать выражение константы нестойкости для комплексных ионов:

- а)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ;  
 б)  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;  
 в)  $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

5. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CuSO}_4$ ;  
 б)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{FeSO}_4$ ;  
 в)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{AgNO}_3$ ,

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

6. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{CN}^-$  больше? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

7. Написать выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$ . Зная, что они соответственно равны  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , указать, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов  $\text{Ag}^+$ .

## 16. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** ознакомиться со свойствами типичных металлов.

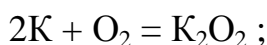
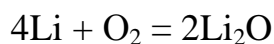
#### 16.1. Краткие теоретические сведения [1, с.530-542; 2, с.241-225]

Металлы – это химические элементы, имеющие на внешнем энергетическом уровне небольшое количество электронов, а поэтому способные выступать в роли восстановителя. Металлами являются элементы s-, d-, f-семейств (кроме водорода и гелия), а также некоторые p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb).

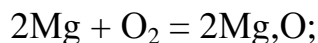
Химическая активность металла зависит от строения его атома и значения электродного потенциала металла, т.е. от положения его в ряду напряжения (см. лабораторную работу 11).

**Отношение металлов к кислороду воздуха и к другим окислителям.** По отношению к кислороду металлы можно разделить на четыре основные группы:

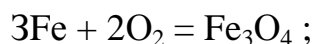
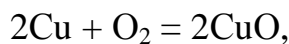
а) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха при обычных условиях и образующие оксиды и пероксиды (щелочные и щелочно-земельные металлы):



б) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха с образованием тонкой оксидной пленки, которая защищает металл от дальнейшего окисления (Mg, Al, Co, Ni, Cr, Zn):

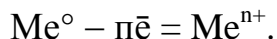


в) металлы, окисляющиеся только при нагревании (Fe, Cu, Hg и др):

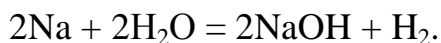


г) металлы, которые не окисляются кислородом воздуха (Ag, Au, Pt, Ir).

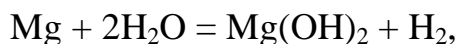
Металлы могут соединяться при определенных условиях с галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и другими простыми веществами. Во всех этих реакциях металл выступает в роли восстановителя:



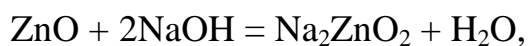
**Отношение металлов к воде.** Активные (щелочные и щелочно-земельные) металлы разлагают воду с выделением водорода и образованием щелочей при обычных температурах:



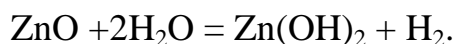
Менее активные металлы, защищенные оксидной пленкой, при обычных условиях практически не вытесняют водород в результате образования плохо растворимых гидроксидов. Взаимодействие возможно либо при нагревании:



либо при снятии оксидной пленки с помощью щелочи, если гидроксид амфотерен:



тогда



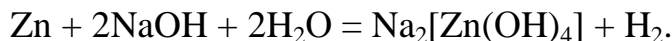
Полученный гидроксид растворяется в щелочи:



и не препятствует протеканию реакции металла с водой.

Металлы малоактивные, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Hg, Ag, Au), а также близко расположенные к водороду (Sn, Pb), не вытесняют его из воды.

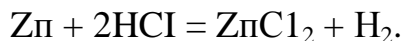
**Отношение металлов к водным растворам щелочей.** С растворами щелочей реагируют металлы, оксиды, гидроксиды которых носят амфотерный характер (Zn, Al, Sn и др.). Механизм взаимодействия практически был рассмотрен на примере растворения цинка. Итоговое уравнение имеет вид





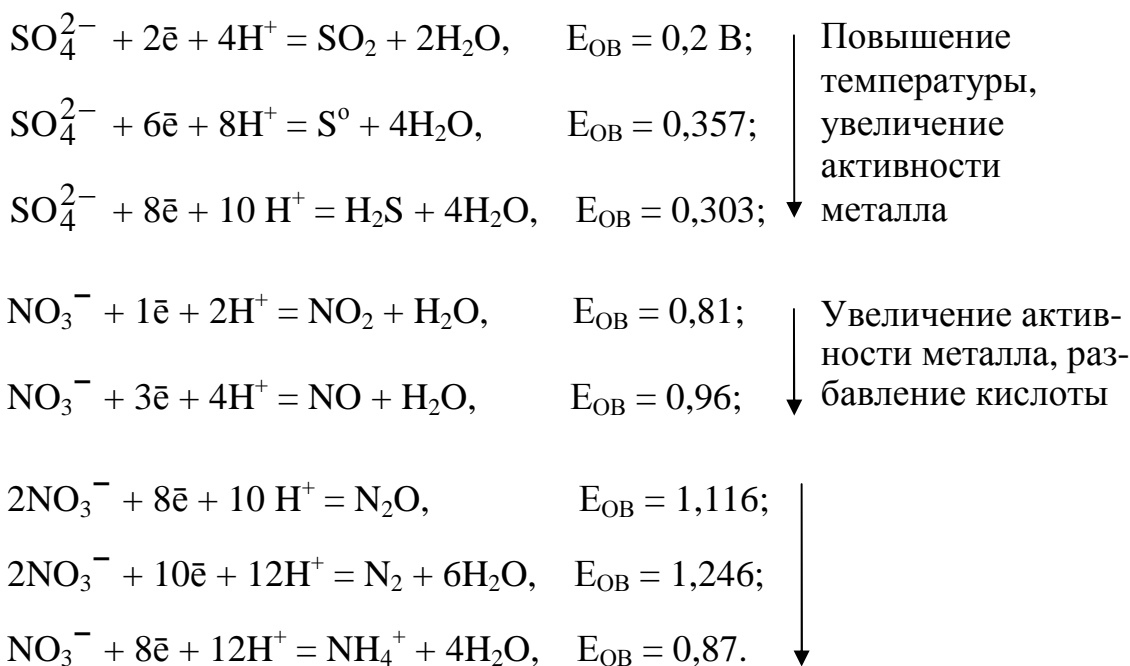
**Отношение металлов к кислотам.** Кислоты можно разделить на две группы по отношению к металлам:

1. Кислоты, в которых роль окислителя выполняют ионы водорода ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ), а поэтому реагируют они с выделением водорода только с металлами, стоящими в ряду напряжения левее водорода. Это растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленной и других кислот, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированной и  $\text{HNO}_3$  разбавленной и концентрированной:



2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная и  $\text{HNO}_3$  концентрированная и разбавленная, в которых роль окислителя выполняет ион кислотного остатка.

Продукты восстановления зависят от активности металлов, температуры, степени разбавления кислоты:



Такие металлы, как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ , пассивируются под действием холодных концентрированных серной и азотной кислот:

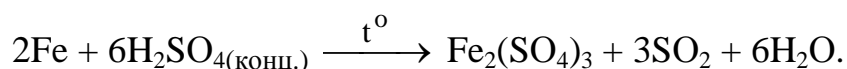


В результате образования оксидной пленки дальнейший процесс невозможен.

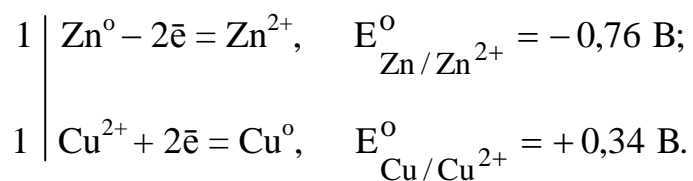
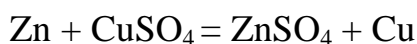
Такие металлы растворяются либо в кислотах средней концентрации:



либо при нагревании:



**Отношение металлов к растворам солей.** Металлы, стоящие левее в ряду напряжения, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей, так как первые имеют более отрицательное значение электродного потенциала:



## **16.2. Экспериментальная часть**

### **16.2.1. Приборы и реактивы**

Фарфоровая чашка, воронка, щипцы, пробирки, спиртовая горелка, держатели, металлический натрий, магний, алюминий, цинк, железо, медь (в гранулах, стружках или в порошке), фенолфталеин (спиртовый раствор), 2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированная, HNO<sub>3</sub> (ρ = 1,4), HNO<sub>3</sub> (1:1), 40%-й раствор NaOH, растворы CuSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### **16.2.2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха**

а) Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель, взять тигель щипцами и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Взять щипцами кусочек магниевой ленты и зажечь ее в пламени горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

### ***16.2.3. Действие воды на металлы***

В три пробирки налить по 1-2 мл воды и по 2-3 капли фенолфталеина. Поместить в первую пробирку кусочек натрия, осушенного от керосина, и накрыть воронкой, во вторую – порошок магния, в третью – порошок меди. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод об активности металлов.

### ***16.2.4. Действие кислот на металлы***

#### **1. Действие разбавленной серной и соляной кислот**

- а) В три пробирки поместить (порознь) кусочки цинка, алюминия и железа. Прилить по несколько капель разбавленной серной кислоты (2н). Объяснить разницу в скорости выделения водорода. Какой ион является окислителем?
- б) Повторить опыт, заменив серную кислоту раствором соляной кислоты. Какой ион является окислителем? Написать уравнения реакций.

#### **2. Действие концентрированной серной кислоты (работать под тягой!)**

- а) В пробирку поместить кусочек меди и прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, нагреть. Наблюдать выделение сернистого газа и образование голубого раствора соли меди. Написать уравнение реакции. Указать окислитель, восстановитель.
- б) В пробирку поместить кусочек цинка, прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, подогреть. Наблюдать желтый налет серы на стенках пробирки и выделение сернистого газа. Проверить, не выделяется ли сероводород, для чего взять полоску фильтровальной бумаги, смочить раствором соли свинца и опустить в пробирку, нагреть. Если бумага почернеет от образовавшегося на ней черного сульфида свинца, значит  $H_2S$  образовался. Написать уравнения реакций. Указать окислитель.

#### **3. Действие концентрированной и разбавленной азотной кислоты на металл (работать под тягой!)**

В две пробирки поместить по кусочку меди, прилить в первую пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты, во вторую – разбавленного раствора азотной кислоты и нагреть. Наблюдать выделение бурого газа (диоксид азота) в первой пробирке и выделение бесцветного газа (оксид азота), буреющего на воздухе, во второй пробирке. Написать уравнения реакций. Указать окислитель, восстановитель.

#### ***16.2.5. Действие растворов солей на металлы***

В три пробирки налить по несколько капель растворов солей сульфата меди, хлорида магния и нитрата свинца. Добавить в каждую пробирку по кусочку цинка. Отметить, где произошли изменения. Написать уравнения реакции. Сделать вывод, какие металлы могут вытеснять другие из растворов их солей.

#### ***16.2.6. Действие раствора щелочи на металлы***

В две пробирки налить по 10-15 капель 40%-го раствора щелочи NaOH, в одну всыпать немного цинковой пыли, в другую – порошок алюминия, слегка нагреть. Наблюдать выделение водорода. Написать уравнения реакций по стадиям.

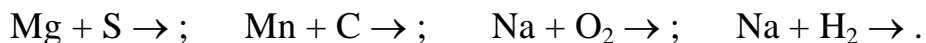
### ***16.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### ***16.4. Упражнения для самостоятельной работы***

I. Написать уравнения реакций окисления следующих металлов элементарными окислителями и указать условия их протекания:



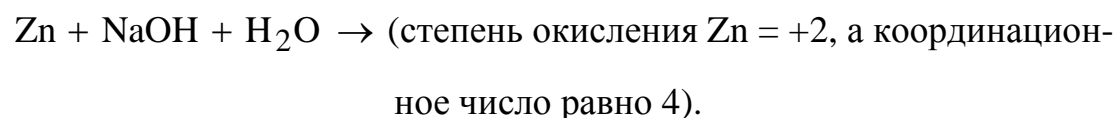
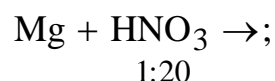
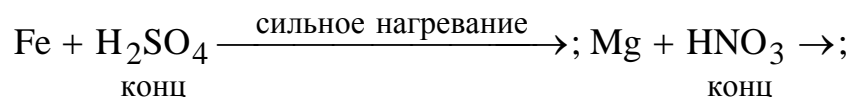
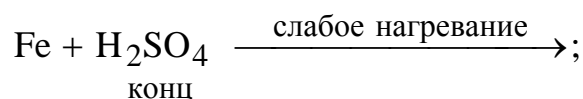
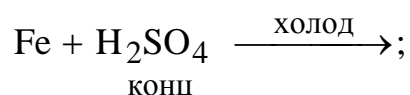


Дать названия полученным веществам.

2. Написать уравнения реакций взаимодействия следующих металлов с водой: Ca, Fe, Al. При каких условиях возможны реакции ?

3. Какие из перечисленных металлов могут вытеснить водород из иодистоводородной и разбавленной серной кислот: Mg, Mn, Ni, Cu, Ag ?  
Написать уравнения реакций. Указать окислитель и восстановитель.

4. Дописать следующие схемы химических реакций:



## 17. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16\*

### СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений металлов от степени окисления, проявляемой металлом, от положения металла в периодической системе.

---

\* Лабораторные работы 16-21 предназначены для студентов механических специальностей

### 17.1. Краткие теоретические сведения

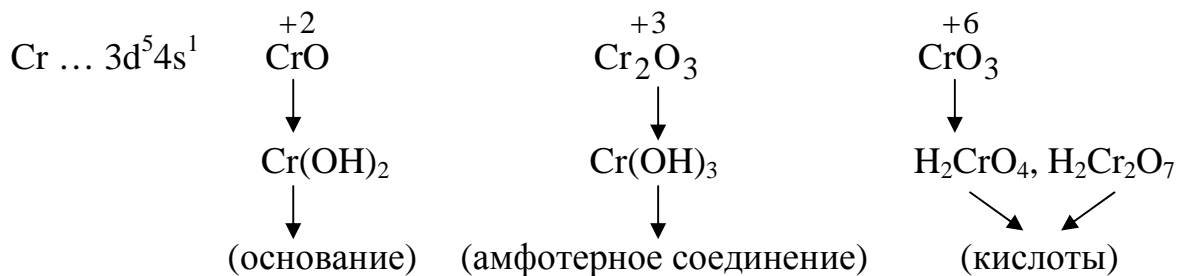
Характер оксидов и гидроксидов, образованных тем или иным металлом, зависит от строения его атома, положения в периодической системе. Чем меньше электронов на внешнем энергетическом уровне, чем больше радиус атома металла, тем выше восстановительная активность его, тем больше кислородные соединения металла проявляют основные свойства.

В одном периоде слева направо уменьшаются металлические свойства, ослабевают и основной характер оксидов и гидроксидов. Например, в III периоде:

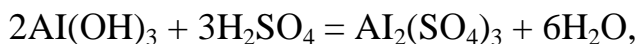


В подгруппах s- и p- металлов металлические свойства усиливаются сверху вниз. В том же направлении возрастают основные свойства кислородных соединений.

Металлы d-семейства проявляют, как правило, в своих соединениях переменную степень окисления. Соединения с минимальной степенью окисления имеют основные свойства, с промежуточной – амфотерные, а с максимальной – кислотные (явление вторичной периодичности). Например, элемент VI группы хром:

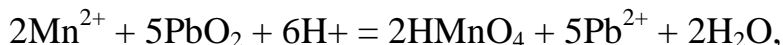
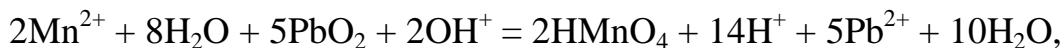
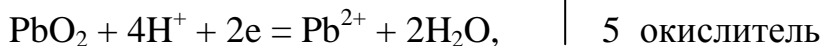
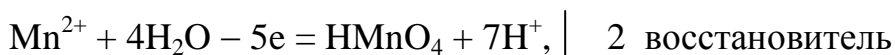
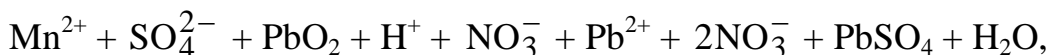


Основные оксиды и гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотные – со щелочами, а амфотерные проявляют двойственные свойства:

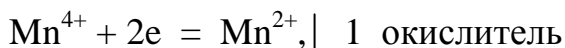
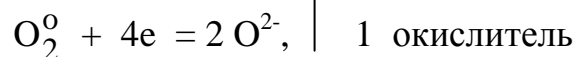
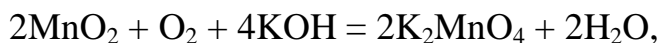


Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов также зависят от степени окисления. Как правило, соединения с минимальной степенью окисления проявляют восстановительные свойства, с максимальной – окислительные, а с промежуточной – двойственные. Например, марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7:

а) минимальная степень окисления

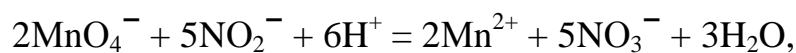
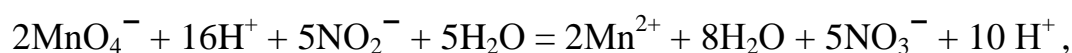
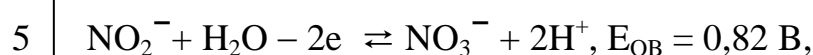
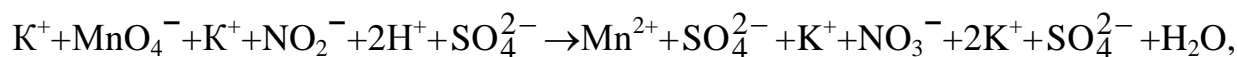
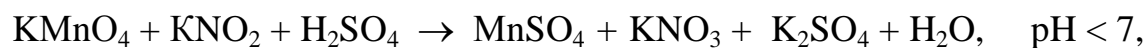


б) промежуточная степень окисления

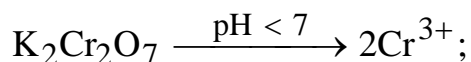


в) максимальная степень окисления.

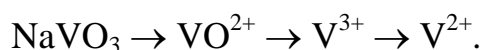
Продукт восстановления соединения с максимальной степенью окисления часто зависит от реакции среды (рН). Так, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной – до  $\text{MnO}_2$ , а в щелочной – до  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



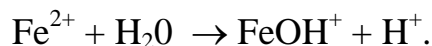
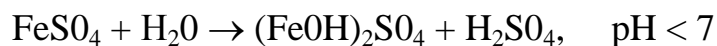
Как видно из примеров, наиболее глубоко процесс идет в кислой среде. Дихромат калия также проявляет свою функцию окислителя в кислой среде:



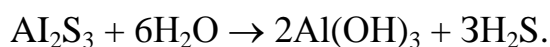
ванадаты в кислой среде последовательно восстанавливаются:



Соли, образованные катионами р- и d-металлов и анионами сильных кислот, подвержены гидролизу:



Соли данных металлов и слабых кислот практически полностью разлагаются под действием воды:





## **17.2. Экспериментальная часть**

### **17.2.1. Приборы и реактивы**

CaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, HCl (1:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), HNO<sub>3</sub> (2н), NaOH (40%), Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub>-вода, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub> (кристаллический), растворы лакмуса, фенолфталеина.

### **17.2.2. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов**

Проверить растворимость в воде оксидов кальция, ванадия (V), меди (II). Испытать реакцию полученного раствора соответствующими индикаторами. Каково pH каждого раствора ? О каких свойствах оксидов можно говорить ? Чем можно нейтрализовать полученные растворы ? Составить уравнения соответствующих реакций, сделать выводы.

Получить реакцией обмена гидроксид хрома (III). Разделить содержимое пробирки на две части. Испытать раствором сильной кислоты одну часть и раствором щелочи другую. Пробирку оставить для следующего опыта. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о свойствах подобных гидроксидов. Как влияет степень окисления на кислотно-основные свойства соединений ?

### **17.2.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов**

К содержимому пробирки, в которой на гидроксид хрома (III) действовали избытком щелочи, прилить "бромную воду", нагреть на спиртовке. Наблюдать изменение цвета [соединения Cr (III) – зеленого цвета, соединения Cr (VI) – желтого или оранжевого]. Составить уравнение реакции, сделать вывод о роли соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях.

По отношению к каким из предложенных растворов веществ хромовая смесь (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) может проявить свое окисляющее действие ? Провести не менее двух-трех химических реакций. Составить их уравнения.

Подтвердить закономерности влияния степени окисления, проявляемой элементом в соединениях, на окислительно-восстановительные свой-

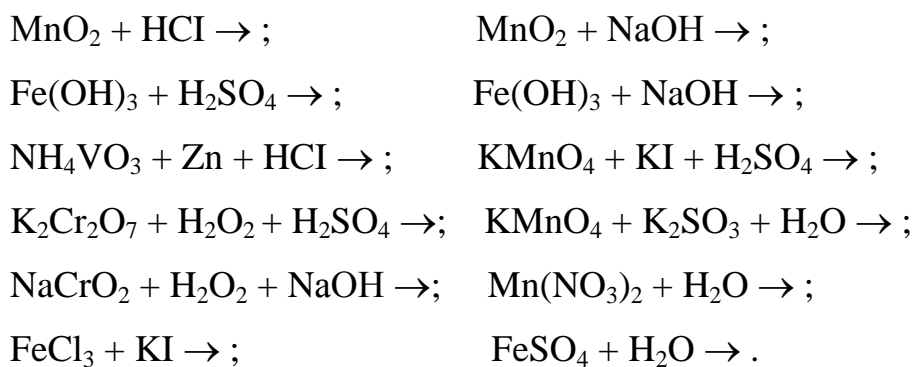
ства их на примере раствора перманганата калия в различных средах и раствора сульфата марганца(II) с висмутатом натрия в азотнокислой среде.

### ***17.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту

### ***17.4. Упражнения для самостоятельной работы***

Дописать и уравнивать:



## **18. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17\***

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Цель работы:*** ознакомиться со свойствами важнейших полупроводниковых материалов кремния, германия, сурьмы и их соединений.

#### ***18.1. Краткие теоретические сведения [2, с.356-368]***

Полупроводниками называются простые вещества или соединения с электропроводностью в пределах  $10^{-2} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , занимающие промежуточное положение между металлами и изоляторами.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, но наиболее отчетливо они выражены у веществ с ковалентными связями малой энергии. Из простых веществ полупроводниковые свойства проявляют бор кристаллический, углерод (алмаз), кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур и иод. Из сложных веществ особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку, а также смесь оксидов меди (I) и (II), арсенид галлия, антимонид индия, фосфид галлия и др.

Для производства полупроводниковых приборов главным образом применяются кремний и германий.

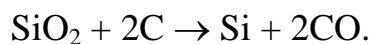
Основные константы и физические свойства кремния, германия, сурьмы сведены в табл.9.

Таблица 9

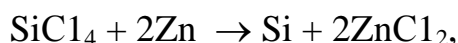
Физические константы	Si	Ge	Sb серая
Заряд ядра	+ 14	+ 32	+ 51
Атомная масса	28,086	72,59	121,75
Валентные электроны	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^3$
Атомный радиус, нм:			
механический	0,134	0,139	0,161
ковалентный	0,117	0,122	0,136
Энергия ионизации $\text{Э}^\circ \text{ — } \text{Э}^+$ , кДж/моль (эВ/атом)	786(8,15)	760(7,9)	816(8,64)
Ширина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{эВ}}$	1,12	0,78	0,12
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,33	5,32	6,68
Температура плавления, °С	1415	937	630,5
Температура кипения, °С	2480	2852	1635
Твердость (по алмазу)	7	6	-
$S^\circ_{298}$ , Дж/(К·моль)	18,8	31,3	45,69
Содержание в земной коре, мас. доли, %	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Кремний относится к неметаллам, а германий и сурьма – к металлам со слабо выраженными металлическими свойствами. В химических соединениях Si и Ge проявляют степени окисления +2, +4, -4, а Sb – +3, +5, -3.

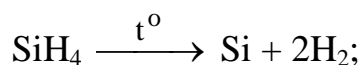
**Получение и применение кремния.** Технический кремний (95-98 %) получают в электропечах восстановлением  $\text{SiO}_2$  коксом:



В лабораторных условиях в качестве восстановителя применяют магний. Образовавшийся коричневый порошок аморфного кремния можно перекристаллизацией из металлических расплавов Zn, Al и др. перевести в кристаллическое состояние. Кремний особой чистоты, необходимый для полупроводниковой техники, получают восстановлением  $\text{SiCl}_4$  парами цинка при высокой температуре:



а также термическим разложением его водородных соединений или тетраиодида кремния:



Дополнительно кремний очищают зонной плавкой.

Имеющие металлический вид темно-серые монокристаллы кремния с соответствующими добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока, фотоэлементов и т.п.). Из кремниевых фотоэлементов (преобразователи световой энергии в электрическую), в частности, построены солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на космических аппаратах. Монокристаллы кремния служат матрицей для изготовления интегральных схем в микроэлектронике.

Кроме полупроводниковой техники, кремний широко применяется в металлургии для раскисления сталей и придания им повышенной коррозионной стойкости.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятые из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклянная посуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратит внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

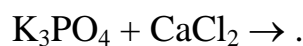
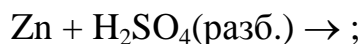
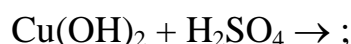
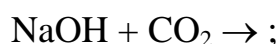
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

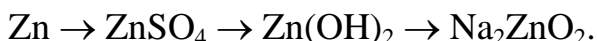
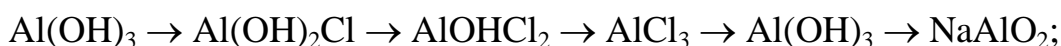
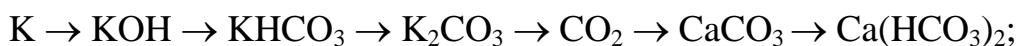
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A(\text{атомная масса})}{B(\text{валентность})}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M(\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M(\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M(\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов Me;

$B$  – валентность Me.

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

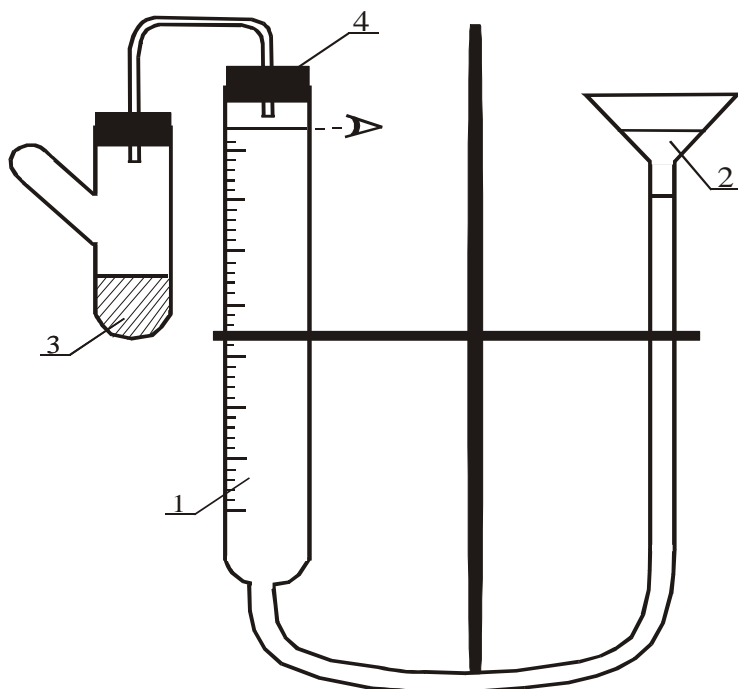


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### 4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{pV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$p$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

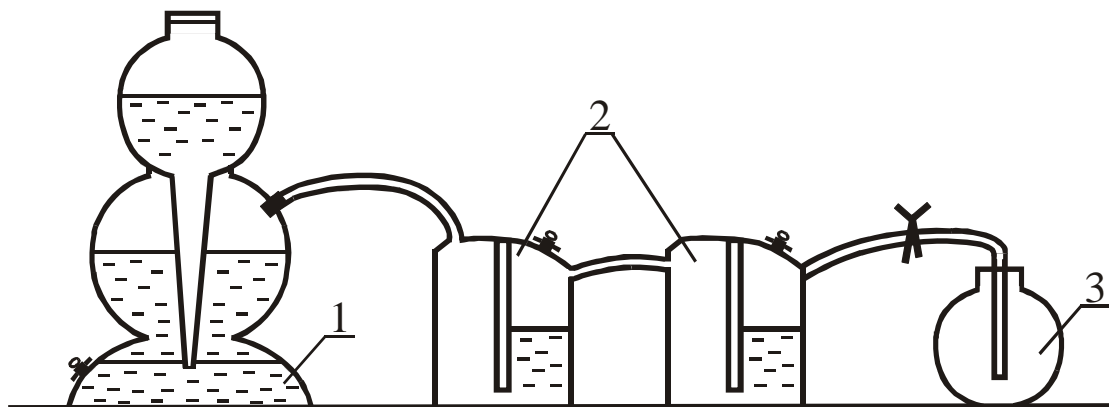


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при 21 °С и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При 27 °С и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при 39 °С и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при 27 °С кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу 1 м<sup>3</sup> воздуха при 17 °С и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

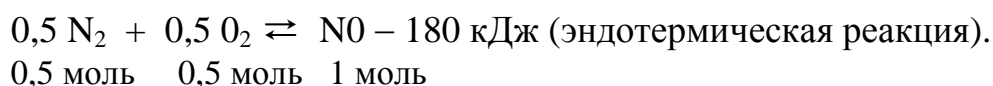
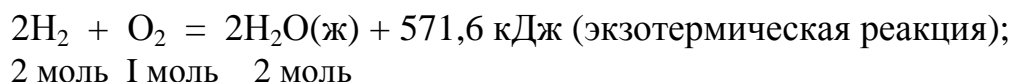
*Цель работы:* ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

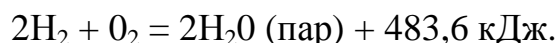
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термохимии рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

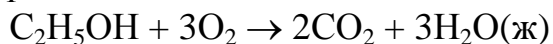
$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(пар)}}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр. исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0)$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

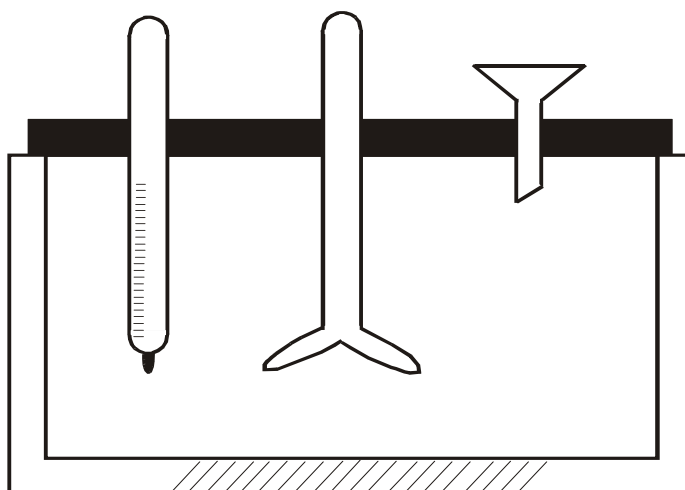


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

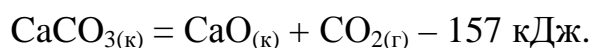
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

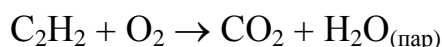
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



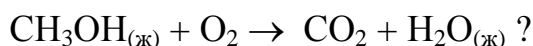
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



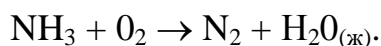
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

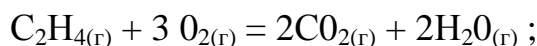


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

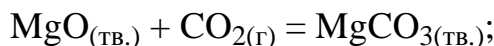
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж / моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

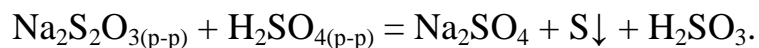
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### **6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции**

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

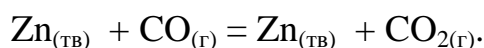
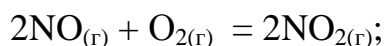
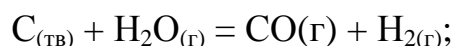
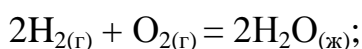
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

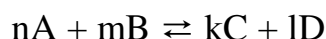
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

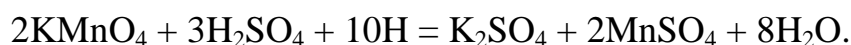
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

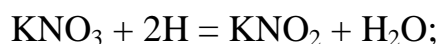
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



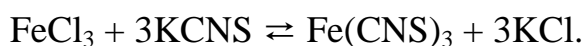
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

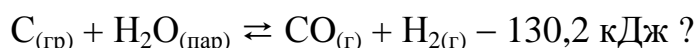
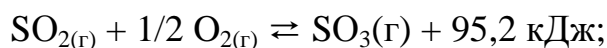
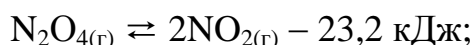


### 7.3. Содержание отчета

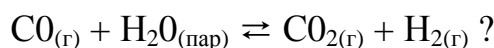
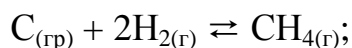
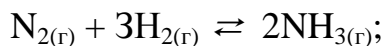
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C \%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$ - объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  - число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$ – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  - число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса раствора X, г	Соль Y	Процентная концентрация C, %	Количество, г	Нормальность раствора C <sub>н</sub> , моль/л		
				растворенного вещества			растворителя
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/мл, то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить X мл раствора кислоты У, нормальность которой  $C_{\text{н}}$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления X мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_{\text{н}}$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема X и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация $C_H$ , моль/л	$\rho$ , мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $H_2SO_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $Ba(OH)_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $Al(OH)_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $AlCl_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора KCl при 40 °C (313 К) взято 50 г воды и 20 г KCl. Какова растворимость KCl в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $K_2Cr_2O_7$ . Найти массу кристаллов  $K_2Cr_2O_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $K_2Cr_2O_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $H_2O$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### 9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

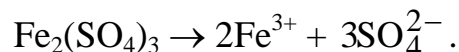
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

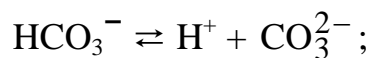
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



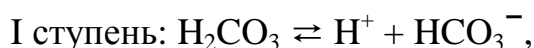
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

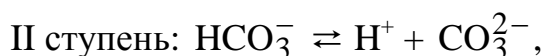


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

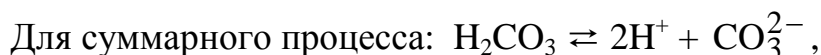
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



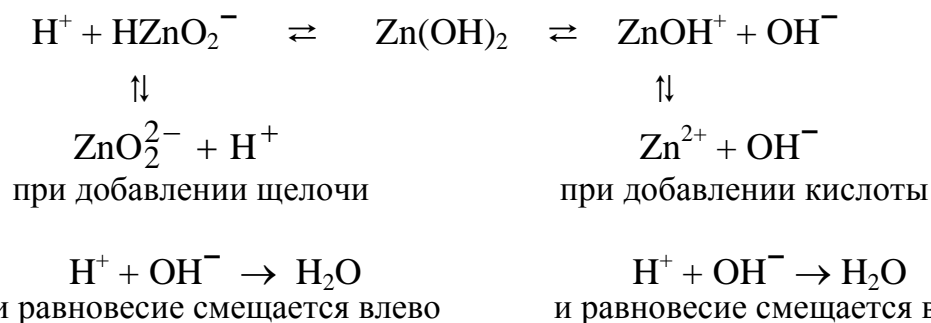
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



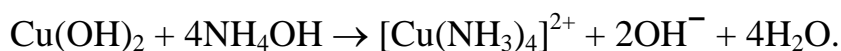
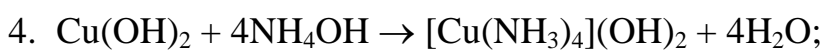
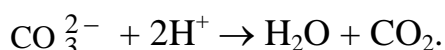
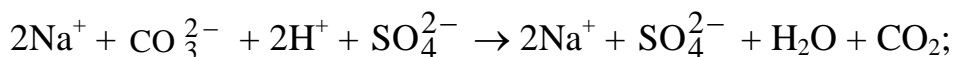
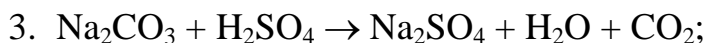
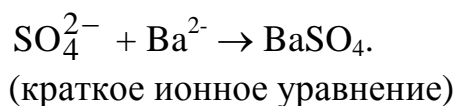
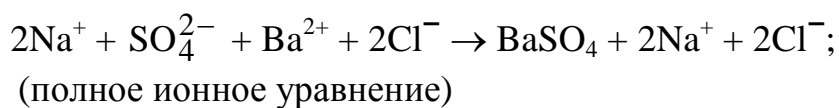
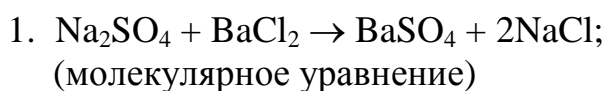
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

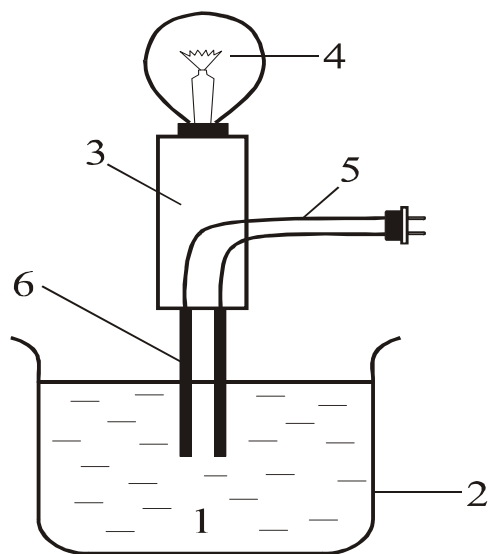


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не загорается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить загорание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### **9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот**

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### **9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита**

**Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

**Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### **9.2.5. Ионообменные реакции**

**Образование слабого электролита.** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

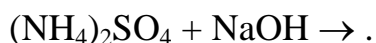
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

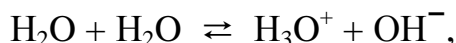
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

Индикатор	Среда (цвет и интервал рН)		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метилоранж	Оранжевый ( $4 > \text{pH} > 3,1$ ) Красный ( $\text{pH} < 3,1$ )	Желтый	Желтый
Лакмус	Красный ( $\text{pH} < 5$ )	Фиолетовый ( $8 > \text{pH} > 5$ )	Синий ( $\text{pH} > 8$ )
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-розовый ( $\text{pH} > 8$ ) Малиновый ( $\text{pH} > 9,8$ )

Часто пользуются индикаторной бумагой, на которую наносят индикатор. Универсальная индикаторная бумага может менять цвет в широком интервале рН, например, от рН = 1 до рН = 14.

Второй способ – это определение рН с помощью прибора, он характеризуется высокой точностью. В лабораториях используют приборы рН-340, рН-262, ЭВ-74 и др.

Датчиком величины рН раствора (индикаторным электродом) служит стеклянный электрод, мембранная ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Внутри стеклянного электрода находится контактный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем хлорида серебра, опущенная в стандартный 0,1 М раствор НСІ.

Разность потенциалов, возникающая на стеклянной мембране, является функцией разности концентрации ионов водорода в стандартном и исследуемом растворе. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом стандартного хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения (рис.5).

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель, с которыми связан датчик ДЛ-02, размещены в металлическом корпусе. Все ручки управления выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлен милливольтметр со шкалой рН = 1-14. Предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации измерения характеристик электродной системы при измерении температуры раствора. Настраивают рН-метр по буферным растворам.

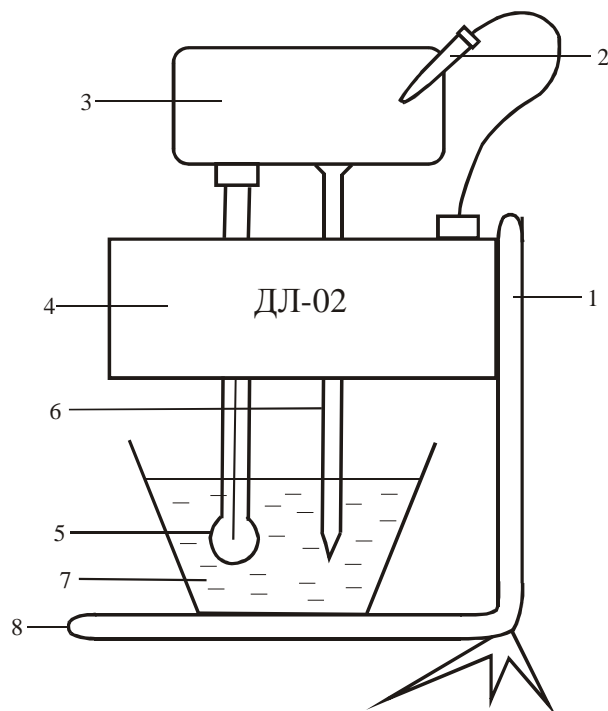


Рис. 5. Датчик ДЛ-02:

- 1 – штанга с треногой; 2 – стандартный хлорсеребряный электрод;  
 3 – бачок с насыщенным раствором КСl; 4 – защитные экраны;  
 5 – стеклянный электрод; 6 – электролитический ключ;  
 7 – стаканчик с исследуемым раствором; 8 – столик

### 10.1.3. Гидролиз солей

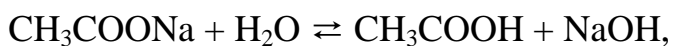
Гидролизом солей называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию малодиссоциируемых веществ.

В результате гидролиза солей меняется концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , поэтому растворы многих солей показывают кислую или щелочную реакцию среды.

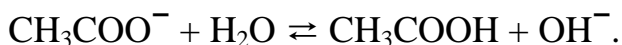
По отношению к гидролизу различают несколько типов солей:

1) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (протекает частично):

а) Анион слабой кислоты одновалентен:

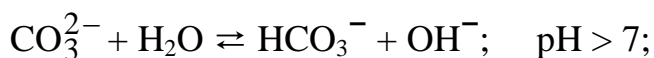
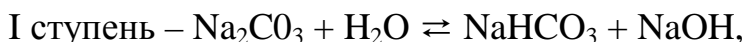


в ионном виде

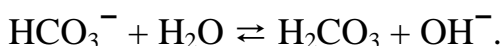
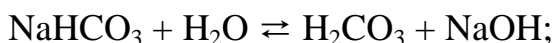


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

б) Анион слабой кислоты многовалентен, гидролиз протекает ступенчато:



II ступень обычно в нормальных условиях не протекает, она возможна в определенных условиях (нагревание, разбавление):

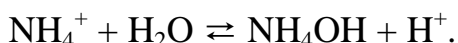
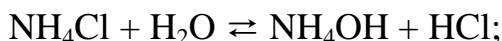


Количественной мерой гидролиза является константа гидролиза. Для первого типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}}}.$$

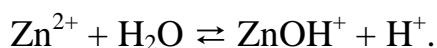
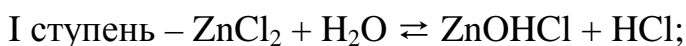
2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

а) Катион слабого основания одновалентен:

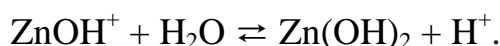


В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ , среда кислая.

б) Катион слабого основания многовалентен, гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по I ступени:



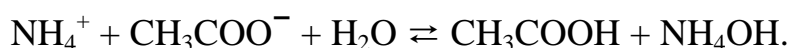
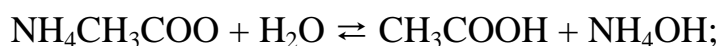
При определенных условиях (повышение температуры, разбавленные растворы) гидролиз может частично идти и по II ступени:



Для второго типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.осн}}}.$$

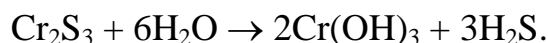
3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, протекает в значительной степени:



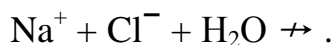
pH раствора близок к 7 и зависит от силы кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}} K_{\text{сл.осн}}}.$$

Иногда в случае образования осадка и газа гидролиз протекает до полного разложения соли, например:



4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, например:



Так как в продуктах реакции нет слабого электролита, то равновесие полностью смещено влево, т.е. гидролиз не происходит, раствор нейтрален, pH = 7.

## **10.2. Экспериментальная часть**

### **10.2.1. Приборы и реактивы**

Химические стаканы вместимостью 50 мл; pH-метр;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,1н),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (0,1 н),  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).



### ***10.2.2. Окраска индикаторов в различных средах***

Налить в шесть пробирок по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить в две из них раствор лакмуса, в две другие – метилоранж, в две последние – фенолфталеин (по несколько капель). Записать окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавить в пробирки с разными индикаторами по несколько капель щёлочи, в другие три пробирки – по несколько капель раствора соляной кислоты. Записать результаты в виде табл.7.

### ***10.2.3. Гидролиз солей. Определение рН среды с помощью рН-метра***

Вначале подготовить рН-метр к работе:

1. Подключить рН-метр в сеть 220 В с помощью сетевого шнура, включить прибор, повернуть ручку "Сеть" по часовой стрелке, при этом загорается контрольная лампочка. Прибору дать прогреться в течение 30 мин.

2. Ручку "Температура раствора" установить на значение температуры исследуемого раствора. Переключатель "Размах" зафиксирован в положении "15 рН".

3. Проверку и настройку рН-метра провести по одному из стандартных буферных растворов (например, с рН = 1,68; 3,56; 4,06; 6,86; 9,22). Применять буферный раствор, рН которого находится в том же диапазоне измерения, что и рН исследуемого раствора. Перед каждым погружением в стандартный или исследуемый раствор электроды тщательно промыть дистиллированной водой и чрезвычайно осторожно удалить избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. В стакан налить стандартный буферный раствор с соответствующим значением рН и опустить в него электроды.

4. Переключатель "Пределы измерения" установить на соответствующий диапазон измерения (например, в положение 1-2 рН, если буферный раствор имеет рН = 1,68 и т.д.). Переключатель "Размах" перевести в положение "ЗрН". Ручкой потенциометра "Еи" установить стрелку прибора на

деление шкалы, отвечающее значению рН стандартного раствора. Переключатель "Размах" установить снова в положение "15рН".

5. Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам: 4,06 – на диапазоне 2-5 рН; 6,88 – на диапазоне 5-8 рН; 9,22 – на диапазоне 8-11 рН. Проверить показания прибора по буферным растворам 1,66 и 9,22 рН на диапазоне 1-14 рН.

6. Для измерения рН исследуемого раствора поместить электроды в стакан, отметить показания стрелки по нижней шкале и после установления переключателей "Пределы измерений" и "Размах" на соответствующих диапазонах рН провести отсчет по верхней шкале прибора.

7. По окончании работы выключить прибор и отключить его от сети. Электроды промыть  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и оставить в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ . В пять стаканов налить по 10-15 мл: в первый стакан –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н), во второй –  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (1 н), в третий –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н), в четвертый –  $\text{ZnCl}_2$  (1 н), в пятый –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).

Измерить значения рН этих растворов с помощью рН-метра. Какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу? Составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.4. Взаимное усиление гидролиза солей***

К 5-6 каплям сульфата алюминия прибавить такой же объем карбоната натрия. Какой газ выделился и какой образовался осадок? Написать уравнение совместного гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.5. Влияние температуры на гидролиз***

К раствору ацетата натрия прилить 1-2 капли фенолфталеина. Заметить интенсивность окраски индикатора. Нагреть пробирку с раствором до кипения. Как изменилась интенсивность окраски индикатора? Объяснить полученный результат. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.3. Содержание отчета**

1. Название лабораторной работы.
2. Ее цель.
3. Отчет по опыту 10.2.2 представить в виде табл.7. Отчет по опыту 10.2.3 должен описывать устройство, принцип и порядок работы рН-метра, данные по рН различных солей представить в виде таблицы, составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  которого равна 10 моль/л ?
2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 6,3 ?
3. Определить рН растворов сильных электролитов:
  - а) 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha = 0,92$ );
  - б) 0,01 М раствора  $\text{KOH}$  ( $\alpha = 0,93$ ).
4. Определить рН 0,6 М раствора  $\text{HCl}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ).
5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Указать характер среды водных растворов этих солей.
6. Рассчитать константу гидролиза и рН водных растворов следующих солей:
  - а) 0,2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
  - б) 0,05 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## 11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с особенностями окислительно-восстановительных реакций, с важнейшими окислителями и восстановителями, приобрести навыки расстановки коэффициентов двумя методами.

#### *11.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР). Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который определяется числом общих электронных пар, смещенных от одного элемента (знак «плюс») к другому (знак «минус»). Если электронные пары не смещены, степень окисления равна нулю.

Процесс отдачи электронов в химическом процессе, приводящий к повышению степени окисления элемента, называется окислением, а элемент, теряющий электроны, – восстановителем. В роли восстановителей могут выступать нейтральные атомы металлов (K, Na, Al, Mg, Zn и др.), элементарные отрицательные ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  и др.), а также сложные анионы, молекулы, катионы металлов, в которых элемент проявляет одну из низких степеней окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.п.).

Процесс принятия электронов, приводящий к понижению степени окисления элемента, называется восстановлением, а элемент, принимающий электроны, – окислителем. В роли окислителя выступают простые вещества, образованные неметаллами ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , S и др.); катионы металлов, проявляющие одну из высоких степеней окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$  и др.), а также сложные анионы, содержащие элемент с максимальной степенью окисления ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  и т.п.).

Для расстановки коэффициентов в ОВР необходимо помнить основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

- 1) без процесса окисления невозможен процесс восстановления;
- 2) количество потерянных электронов должно быть равно количеству принятых;
- 3) количество одноименных атомов в левой части уравнения должно быть равно количеству таких же атомов в правой части этого уравнения .

Существует два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций ).

Последовательность решения ОВР методом электронного баланса такая.

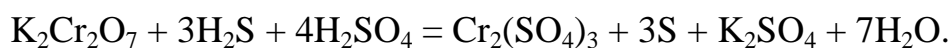
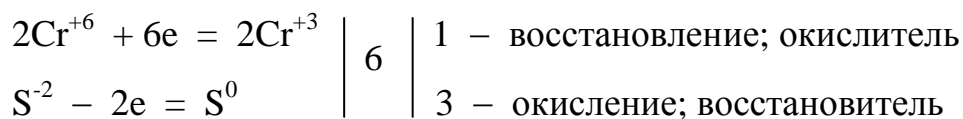
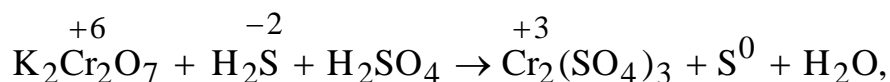
1. Определение степени окисления всех элементов в левой и правой частях схемы реакции и выявление элементов, изменивших степень окисления.

2. Составление схемы перехода электронов, нахождение окислителя и восстановителя.

3. Подобрать множители так, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым.

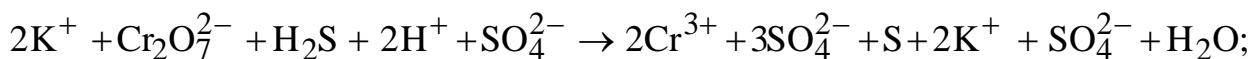
4. Расстановка коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления, затем – перед элементами, не изменившими степени окисления: катионами металлов, анионами кислотных остатков, атомами водорода. Проверка правильности решения – по числу атомов кислорода.

Например:

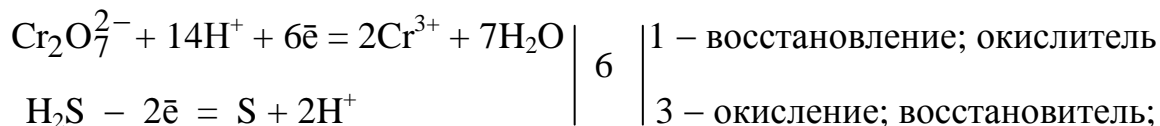


Особенности электронно-ионного уравнения заключаются в том, что подбор коэффициентов производится на основании составления полуреакций процесса окисления и восстановления. Для этого составляются:

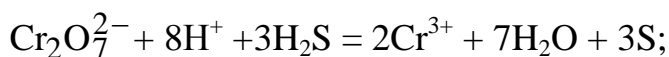
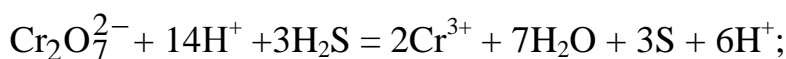
1) ионное уравнение реакции с учетом силы электролита и растворимости веществ:



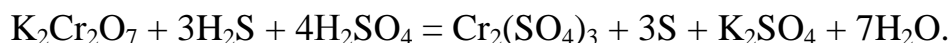
2) полуреакции:



3) ионное уравнение с коэффициентами:



4) полное молекулярное уравнение:



Для составления полуреакций необходимо знать правила стяжения:

1. В кислой среде недостаток кислорода компенсируется молекулами воды; в противоположной стороне ставятся катионы водорода.

2. В щелочной среде недостаток кислорода восполняется ионами  $\text{OH}^-$ , в противоположной стороне записывается вода.

3. В нейтральной среде:

а) если кислорода меньше слева, то применяется правило кислой среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{H}^+$ );

б) если кислорода меньше справа, то применяется правило щелочной среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{OH}^-$ ).

## **11.2. Экспериментальная часть**

### **11.2.1. Приборы и реактивы**

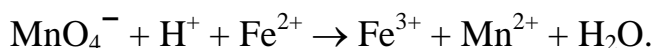
0,5 н растворы веществ:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ ; 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 н  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

### **11.2.2. Окисление ионов $\text{Cr}^{3+}$ перекисью водорода**

В пробирку налить 2-4 капли раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , прибавлять раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока выпавший первоначально осадок не растворится. К полученному хромиту в щелочной среде добавить несколько капель раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагреть до изменения окраски. Составить схему реакции и уравнять одним из методов. Сделать вывод о влиянии степени окисления на функцию восстановителя.

### **11.2.3. Окисление ионов $\text{Fe}^{2+}$ ионами $\text{MnO}_4^-$ в кислой среде**

В пробирку налить 5-6 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и столько же раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем по каплям прилить раствор соли железа  $\text{FeSO}_4$  до полного обесцвечивания раствора. Реакция выражается схемой:



В обесцвеченный раствор добавить несколько капель раствора роданида калия  $\text{KCNS}$ . Появление кроваво-красной окраски, характерной для раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , доказывает, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окислились в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Составить полное уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

### **11.2.4. Окислительные свойства дихромата калия**

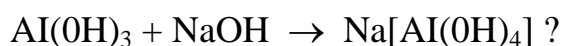
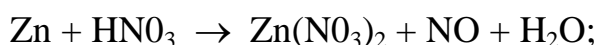
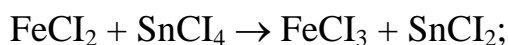
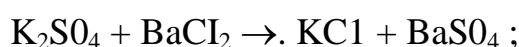
В четыре пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавить такой же объем раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). В первую пробирку прилить 4-5 капель раствора соли железа  $\text{FeSO}_4$ , во вторую – 4-5 капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в третью – 4-5 капель нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , в четвертую – 4-5 капель иодида калия  $\text{KI}$ .

### 11.3. Содержание отчета

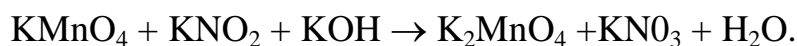
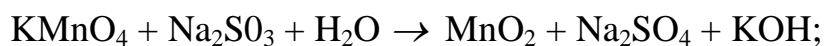
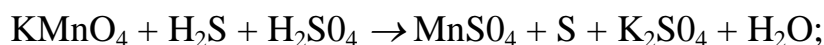
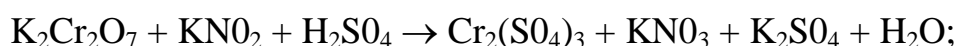
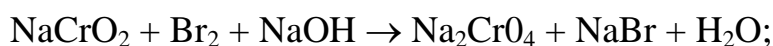
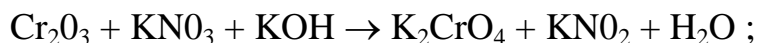
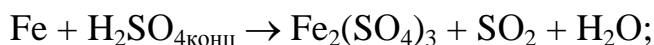
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 11.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

I. Какие из перечисленных реакций можно отнести к окислительно-восстановительным:



2. Уравнять следующие схемы химических реакций :



3. Рассчитать, сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с помощью 30 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$ .

4. Определить, какой объем 0,2 М раствора  $\text{I}_2$  можно восстановить 4 г  $\text{H}_2\text{S}$ .



## 12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Цель работы:** ознакомиться с работой гальванических элементов.

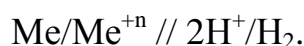
#### 12.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

При погружении металла в раствор на поверхности раздела возникает разность потенциалов за счет гидратации ионов металла и перехода их в раствор:

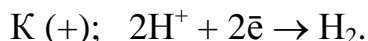
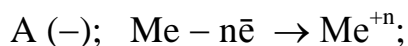


Разность потенциалов возникающего двойного электрического слоя называется электродным потенциалом, а после установления равновесия – равновесным электродным потенциалом. Его величина зависит от восстановительной активности металла, энтальпии гидратации, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Определить величину электродного потенциала металла прямым измерением невозможно. Поэтому используют компенсационный метод измерения. Для этого составляют гальванический элемент из исследуемого металла, погруженного в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормального водородного электрода.

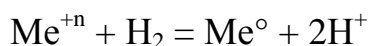
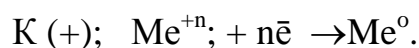
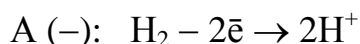
Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в энергию электрическую, называется гальваническим элементом. Электродный потенциал нормального водородного электрода принимается за нуль. Разность потенциалов гальванического элемента, у которого один полуэлемент – стандартный водородный электрод, а другой – металл в растворе своей соли, принимается за стандартный электродный потенциал металла ( $E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ). Схема гальванического элемента изображается так:



Если металл активный, то он выполняет роль анода, а водородный электрод – роль катода:



Стандартный электродный потенциал такого металла принимается со знаком "минус", а для металла, выполняющего роль катода, – со знаком "плюс".



Располагая металлы по возрастанию их стандартных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжения металлов:

Li/Li <sup>+</sup>	K/K <sup>+</sup>	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Na/Na <sup>+</sup>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>
-3,02	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,05	-0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	
-0,44	-0,25	-0,13	-0,126	0	+0,34	+0,8	

Чем более отрицательный потенциал, тем сильнее восстановительные свойства металлов. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем более сильными окислителями являются ионы металла.

При работе гальванических элементов роль анода выполняет металл, расположенный в ряду напряжений левее, а катода – правее. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – потенциал металла, помещенного в раствор своей соли, В;

E<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – число электронов, участвующих в данной электродной полуреакции;

C – концентрация ионов металла, моль/л.

ЭДС гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} .$$

## **12.2. Экспериментальная часть**

### **12.2.1. Приборы и реактивы**

Два батарейных стакана вместимостью по 200 мл, медная и цинковая пластины, U-образная трубка, заполненная раствором KCl с агар-агаром, потенциометр Р-307, нормальный элемент Вестона, растворы CuSO<sub>4</sub> (1 М), ZnSO<sub>4</sub> (1 М), CuSO<sub>4</sub> (0,1 М), ZnSO<sub>4</sub> (0,1 М).

### **12.2.2. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля**

1. Собрать гальванический элемент по схеме (рис.6):



Для этого сосуды промыть дистиллированной водой и наполнить до метки: один сосуд – 1 М раствором ZnSO<sub>4</sub>, другой – 1 М раствором CuSO<sub>4</sub>. Вставить в раствор ZnSO<sub>4</sub> цинковый электрод, а в раствор CuSO<sub>4</sub> -медный, растворы соединить электролитическим мостиком.

2.К зажимам 1 (X<sub>1</sub>) или 2 (X<sub>2</sub>) подключить электроды исследуемого элемента, соблюдая полярность .

3. Переключатель 21 установить в положение X<sub>1</sub> или X<sub>2</sub> в зависимости от того, к каким зажимам подключены электроды исследуемого элемента.

4. Включить дополнительное сопротивление нажатием кнопки 18 и последовательным вращением ручек 6, 7, 8, 9, 10, 11 декадных переключателей произвести грубое уравнивание (компенсирование) ЭДС исследуемого элемента до установления стрелки гальванометра в нулевое положение.

5. Выключают кнопку 18 и включают кнопку 19, последовательным вращением указанных выше ручек декадных переключателей производят точное уравнивание ЭДС исследуемого элемента.

6. Значение ЭДС исследуемого элемента отсчитывают по цифрам в окошках 12-17. Для этого цифровые значения в окошках умножают на множитель, стоящий у окошка, и полученные данные суммируют.

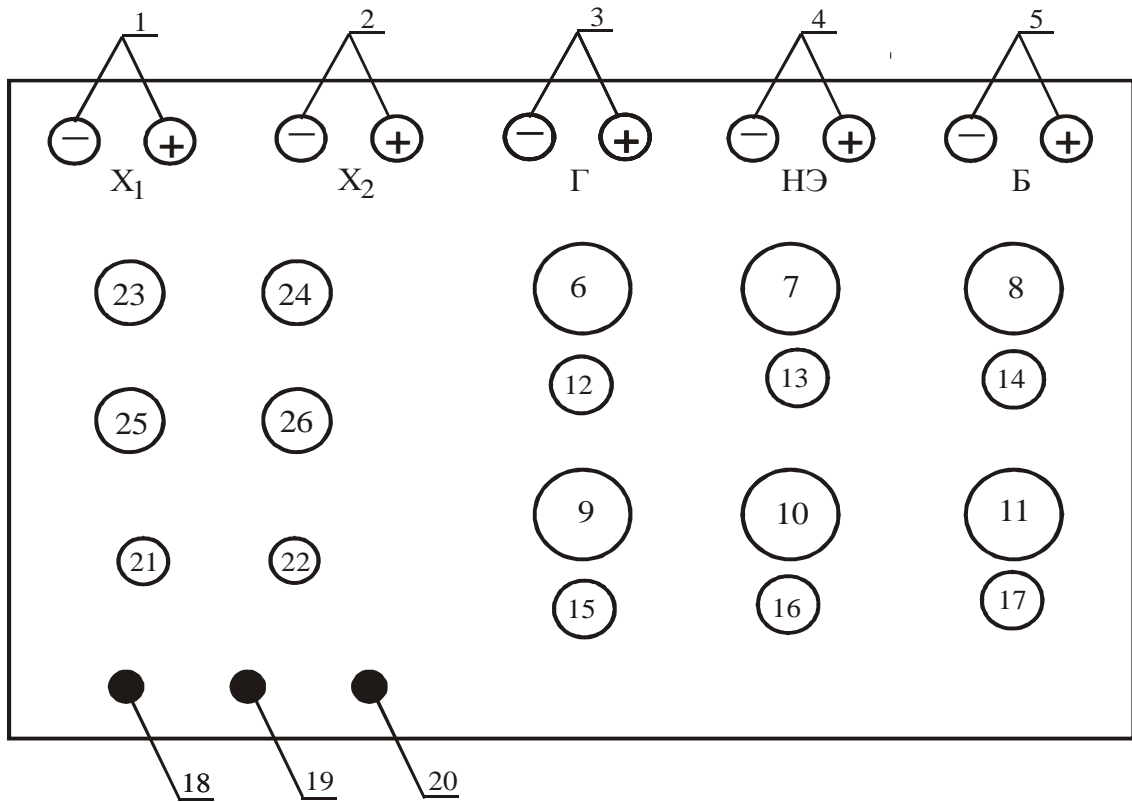


Рис. 6. Панель потенциометра Р-307:

1 и 2 – зажимы исследуемого гальванического элемента ( $X_1$  и  $X_2$ ); 3 – зажимы гальванометра; 4 – зажимы нормального элемента (НЭ); 5 – зажимы батарей (Б); 6-11 – ручки декадных переключателей; 12-17 – числовые значения ЭДС для шести декадных сопротивлений; 18 – кнопка для включения дополнительного сопротивления; 19 – кнопка для включения декадных сопротивлений; 20 – кнопка для успокоения колебания стрелки гальванометра; 21 – ручка переключателя для включения нормального элемента и исследуемого элемента; 22 – ручка переключателя для установки числового значения ЭДС нормального элемента при заданной температуре; 23 и 24 – ручки для грубой настройки потенциометра по рабочему току; 25 и 26 – ручки для точной настройки потенциометра по рабочему току

Результаты измерения заносят в табл.8.

Таблица 8

Элемент	ЭДС элемента, В		Ошибка	
	$E_{\text{экс}}$	$E_{\text{теор}}$	абсолютная	относительная
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1 М)//CuSO <sub>4</sub> (1 М)/Cu				
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (0,1 М)//CuSO <sub>4</sub> (0,1 М)/Cu				

7. Из сосуда выливают 1 М раствор ZnSO<sub>4</sub> и 1 М раствор CuSO<sub>4</sub>, электроды промывают дистиллированной водой, а затем сосуда заполняют до метки 0,1 М растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. ЭДС элемента измеряют компенсационным методом.

### **Обработка результатов**

1. Вычислить теоретическое значение ЭДС элементов, приведенных в таблице, по уравнению Нернста.

2. Вычислить абсолютную ошибку по формуле  $\Delta E = E_{\text{экс}} - E_{\text{теор}}$ .

3. Рассчитать относительную ошибку ЭДС элемента по уравнению

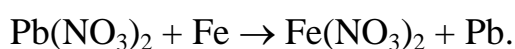
$$\% \Delta E = \frac{\Delta E \cdot 100}{E_{\text{теор}}}$$

### **12.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **12.4. Задачи для самостоятельного решения**

I. Написать схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит окислительно-восстановительная реакция:



2. При какой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала (ответ 0,3 моль/л)?

3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,236 В. Вычислить концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  (в молях на литр).

4. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, в котором  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л, а  $[Ni^{2+}] = 0,1$  моль/л.

5. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

6. При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (моль на литр) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода ?

7. Какой гальванический элемент называется концентрационным ? Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы  $AgNO_3$ .

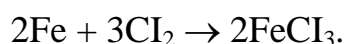
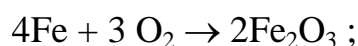
## 13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть механизм и условия протекания электрохимической коррозии, провести сравнение с химической коррозией.

### *13.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

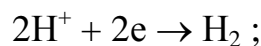
Коррозией называют разрушение металла под действием окружающей среды. Коррозия по механизму протекания делится на химическую и электрохимическую. Химическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролита-

ми. Почти все металлы при повышенной температуре реагируют с кислородом, галогенами, серой, сернистым газом. Примеры химической коррозии:

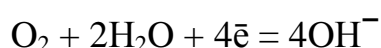


Большинство металлов, соприкасаясь с электролитом – водными растворами солей, кислот, оснований, способны проводить электрический ток. Так как в машиностроении применяются неоднородные металлы (сплавы), содержащие примеси, то создаются условия для работы гальванического элемента. В возникшей микрогальванопаре роль анода выполняет участок с более отрицательным электродным потенциалом, а катода – с более положительным потенциалом. Анодные участки гальванических пар подвергаются разрушению, а на катодных участках происходит восстановление окислителей – деполяризаторов. Наиболее часто встречаются два вида катодного процесса:

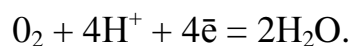
1) восстановление ионов водорода – коррозия с водородной деполяризацией:



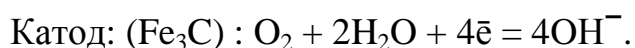
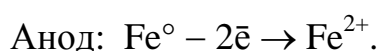
2) восстановление молекул кислорода в нейтральной, щелочной средах:



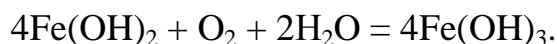
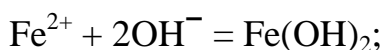
и в кислой среде:



Это коррозия с кислородной деполяризацией. Типичным случаем коррозии с поглощением кислорода может служить ржавление технического железа (чугунов) во влажном воздухе. Роль анода выполняет железо,  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44\text{В}$ , а катода – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , электродный потенциал которого более положителен.



Продуктом коррозии является гидроксид железа (II), постепенно окисляющийся до гидроксида железа (III):



Все применяемые способы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- 1) различные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- 2) обработка среды, в которой находится металл (ингибиторы);
- 3) электрохимические методы (протекторная, катодная защиты).

## ***13.2. Экспериментальная часть***

### ***13.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы: HCl (0,1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2н), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; металлы: Zn, Cu, Al, Fe, Sn.

### ***13.2.2. Влияние образования гальванической пары на коррозию металла***

1. Налить в пробирку немного 0,1н раствора соляной кислоты и погрузить в него кусочек цинка. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к цинку. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе проволочкой к цинку и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии. В каком случае процесс протекает интенсивнее?

2. Налить в пробирку немного 2н раствора серной кислоты и погрузить в него кусочек алюминия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к алюминию. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе про-



волочкой к алюминию и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии.

### ***13.2.3. Коррозия оцинкованного и луженого железа***

В две пробирки налить до половины объема дистиллированной воды и добавить по 5-6 капель 2н раствора серной кислоты и красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  (эта соль является чувствительным реактивом на присутствие в растворе ионов  $Fe^{2+}$ , с которыми образует интенсивное окрашенное соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – турнбулеву синь). В одну из пробирок опустить железную проволоку, соединенную с цинком, в другую – железную проволоку, соединенную с оловом. Наблюдать через некоторое время изменение окраски в одной из пробирок. Чем это объясняется? Почему в другой пробирке синее окрашивание не появляется? Составить уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

### ***13.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***13.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Чем отличается коррозия технического железа в кислой среде от коррозии его в нейтральной среде?
2. Какие металлы интенсивно разрушаются в щелочной среде?
3. Как протекает коррозия железа, покрытого никелем, в атмосфере при нарушении целостности покрытия?
4. В каком случае коррозия протекает интенсивнее: при контакте железа с никелем или с оловом, в нейтральной или кислой средах?

5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром ? Почему ? Составить уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии ?

6. Составить уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары «алюминий-железо». Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях ?

7. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии ?

8. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты стального корпуса судна: магний, алюминий, медь ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии ?

9. Как происходит атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия ? Составить уравнения анодного и катодного процессов.

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях ?

## **14. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13**

### **ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

**Цель работы:** рассмотреть процессы, протекающие при электролизе на металлических и инертных электродах.

#### **14.1. Краткие теоретические сведения [1; 2, с.293-304]**

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием внешнего источника постоянно-

го тока. Сущность процесса электролиза заключается в восстановлении на катоде и в окислении на аноде. Электроды, на которых происходит разряд ионов, могут быть нерастворимыми (графит, платина) и растворимыми (цинк, медь, никель).

Различают электролиз растворов и расплавов. Рассмотрим электролиз водного раствора соляной кислоты, осуществляемый в электролизере (рис.7).

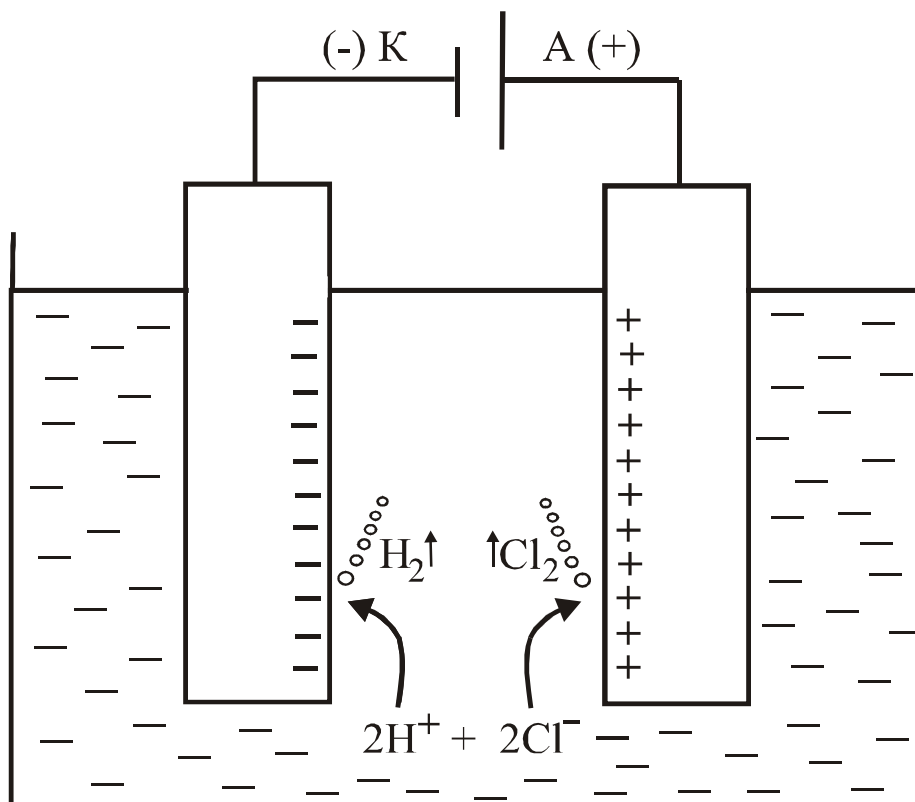
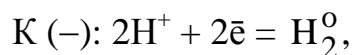
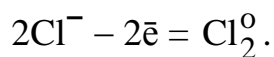


Рис.7. Электролизная ванна

Катионы водорода, образующиеся при диссоциации соляной кислоты ( $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются:



а ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , притягиваясь к аноду, отдают ему электроны и окисляются:



Разность потенциалов, равная по величине ЭДС возникшего гальванического элемента, которую необходимо приложить извне для того, чтобы начал протекать электролиз, называется напряжением разложения ( $E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$ ). Дополнительное напряжение, которое необходимо приложить для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением  $\eta$ . Последнее вызывается затрудненностью разрядки того или иного иона при данных условиях электролиза. Оно зависит от природы ионов, материала электрода, состояния поверхности электрода, состава электролита, температуры и других факторов:

$$\eta = E_{\text{разл}}^{\text{реальн}} - E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$$

При разрядке ионов металлов перенапряжение – очень малая величина. Значительных величин оно достигает при разрядке водорода и кислорода. Последовательность разрядки ионов при электролизе такова:

1. На катоде – в первую очередь восстанавливаются ионы с более положительным потенциалом разложения (в силу высоких значений перенапряжения выделения водорода становится возможным восстановление из водных растворов всех металлов, стоящих в ряду напряжений после алюминия).

2. На аноде – окисляются частицы, имеющие более отрицательный потенциал разложения, в такой последовательности:

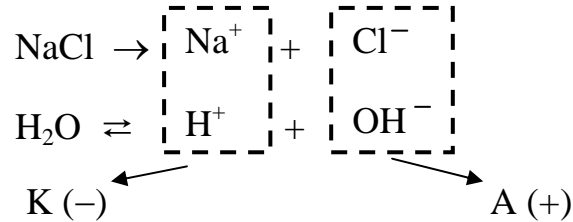
	$S^{2-}/S^0$ ;	$2I^-/I_2^0$	$2Br^-/Br_2^0$	$2Cl^-/Cl_2^0$	$2OH^-/O_2^0 + 4H^+$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	0,48	0,53	1,07	1,36	1,7

	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$2F^-/F_2^0$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	2,01	2,5	2,6	2,85

То есть из водного раствора могут окисляться на аноде только ионы бескислородных кислот, ионы кислородсодержащих кислот и ион фтора в

присутствии воды не окисляются. В случае растворимого анода окисляется материал анода.

Например, электролиз водного раствора NaCl (электроды нерастворимые, из графита) записывается так:



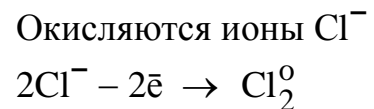
$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+}^{\circ} = -2,72 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}}^{\circ} = 1,36 \text{ В};$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{H}^+];$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,7 \text{ В}$$

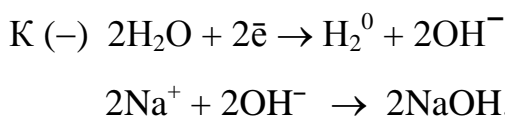
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} = 0,00 + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В};$$



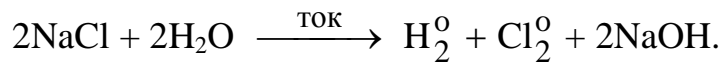
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} + \eta_{\text{H}_2}(\text{C});$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = -0,41 - 0,6 = -1,01 \text{ В}.$$

Восстанавливаются ионы водорода, но так как их мало, восстанавливается вода:



Итоговое уравнение электролиза –



Количество выделившегося на электроде вещества легко определяется на основании законов Фарадея. Математическое выражение законов Фарадея записывается в виде уравнения

$$m = \mathcal{E}_m \frac{I t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$\mathcal{E}_m$  - эквивалентная масса вещества, г/моль;

$I$  – сила тока, А;

$t$  - время электролиза, с;

$F$  – число Фарадея,

$$F = N_A \bar{e} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

## 14.2. Экспериментальная часть

### 14.2.1. Приборы и реактивы

U-образная трубка (рис.8); два угольных электрода, один электрод медный; 0,5 М растворы  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

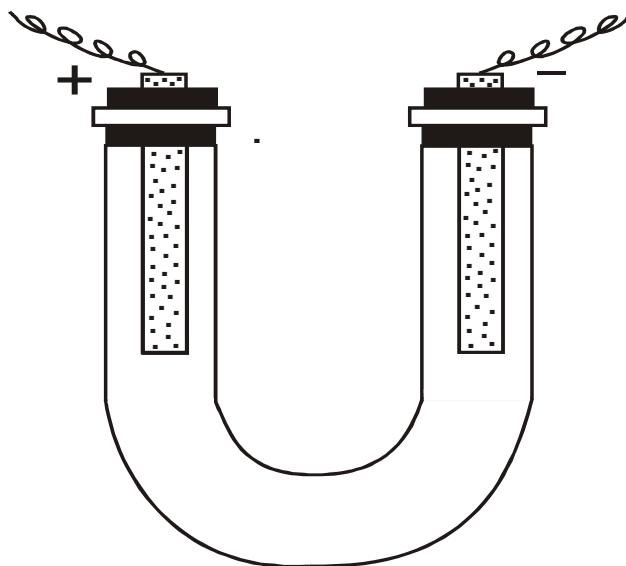


Рис.8. Прибор для электролиза (угольные электроды)

### 14.2.2. Электролиз раствора хлорида меди

Налить в U-образную трубку раствор хлорида меди (II), вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Рассмотреть продукты электролиза. Как изменился катод? В колено трубки, где находится анод, прилить 2-3 капли раствора, содержащего крахмал и иодид калия. Что наблюдается? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. После опыта электроды тщательно вымыть.

### ***14.2.3. Электролиз раствора иодида калия***

Налить в U-образную трубку 0,5 М раствор KI, к которому прибавить 3-4 капли фенолфталеина. Вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Какой газ выделяется на катоде? От чего изменилась окраска фенолфталеина в катодном пространстве? В анодное пространство ввести 2-3 капли раствора крахмала. Как изменяется его окраска? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.2.4. Электролиз раствора сульфата натрия***

В U-образную трубку налить 0,5 М раствора сульфата натрия, к которому прибавлено 3-4 капли раствора нейтрального лакмуса. Погрузить в оба колена трубки угольные электроды, пропускать ток 5-10 мин. Наблюдать выделение пузырьков газа на электродах и изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемые изменения окраски индикатора. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Электроды промыть.

### ***14.2.5. Электролиз раствора серной кислоты с медным анодом***

В U-образную трубку налить 1 М раствор  $H_2SO_4$ , опустить в одно колено трубки угольный электрод, в другое – медный. Угольный электрод соединить с катодом, а медный – с анодом источника тока. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Наблюдать выделение газа на катоде. Почему в растворе электролита появляется голубая окраска? Что происходит с анодом? Какой металл начинает осаждаться на катоде через определенный промежуток времени? Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Рисунки приборов.

### ***14.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе водных растворов солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , если электроды угольные?
2. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , если: а) анод и катод – из угля; б) катод – из угля, анод – из меди?
3. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равны объемы газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде ?
4. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 40 мин, если сила тока равна 1,2 А ?
5. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор  $\text{AgNO}_3$  для выделения 0,27 г серебра ?
6. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за один час выделяет 0,55 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу металла.
7. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора  $\text{KOH}$  в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А ? Объем газа измерен при  $27^\circ\text{C}$  и  $1,0173 \cdot 10^5$  Па.
8. Составить уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ . Вычислить массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).



9. При электролизе растворов  $MgSO_4$  и  $ZnCl_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном катоде выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделилась на другом катоде, на анодах ?

10. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия ?

11. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $AgNO_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 40 мин? Составить уравнения процессов, происходящих на графитовом катоде и серебряном аноде.

12. При электролизе водного раствора  $Cr_2(SO_4)_3$  током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводился электролиз ?

## 15. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с методами получения и важнейшими свойствами комплексных соединений.

#### *15.1. Краткие теоретические сведения [1, с.582-606]*

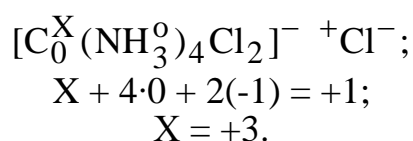
Комплексными называются соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Примерами могут служить: тетраамин меди (II) гидроксид  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , гексагидроксоалюминат натрия  $Na_3[Al(OH)_6]$ .

Центральный ион ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) называется комплексообразователем. Лучшие комплексообразователи – это ионы и атомы d-, f- и некоторых p-элементов.

Частицы, координирующиеся вокруг комплексообразователя, называются лигандами. Ими могут быть нейтральные молекулы (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO и др.); отрицательно заряженные ионы (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и частицы более сложного состава или сочетание отрицательно заряженных ионов и нейтральных молекул. В случае нейтральных лигандов комплекс является катионным: [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в случае отрицательных – анионным K<sub>2</sub><sup>+4</sup>[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Комплекс может быть нейтральным [Fe<sup>0</sup>(CO)<sub>5</sub>]<sup>0</sup>, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>0</sup>.

Число лигандов зависит от химической природы комплексообразователя и лигандов, соотношения радиусов центрального атома и лигандов, их зарядов и называется координационным числом (КЧ). Более часто встречаются КЧ=2, 4, 6 (соответственно с симметрией линейной, тетраэдрической, октаэдрической). Так, КЧ = 2 имеют Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>; КЧ=4 – Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>; КЧ=6 – Al<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и др.

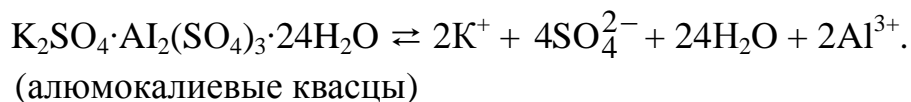
Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу. Частицы, не вошедшие в состав комплексного иона, составляют внешнюю сферу. Для определения заряда комплексообразователя необходимо определить заряд внешней сферы, затем установить заряд лигандов:



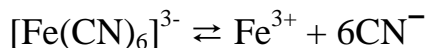
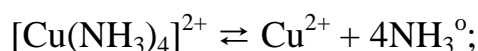
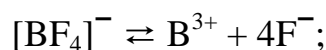
При растворении комплексного соединения в воде происходит диссоциация по месту ионной связи (сильный электролит, α > 30 %):



При диссоциации двойных солей в растворе обнаруживаются все составляющие ионы:



Однако комплексные ионы обладают различной степенью прочности. В зависимости от этого происходит диссоциация комплексного иона:



(по типу слабых электролитов, ступенчато).

Количественно диссоциация комплексного иона описывается константой нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3^0]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-14};$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-44}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион. В данном случае комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  более прочен, чем ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### ***15.2. Приборы и реактивы***

Растворы:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ (конц),  $\text{KI}$  (2н),  $\text{NaOH}$  (2н),  $\text{NH}_4\text{OH}$ (конц),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , изоамиловый спирт.

### ***15.3. Образование катионного комплекса***

Налить в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака в воде до полного растворения осадка вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Отметить цвет осадка и окраску полученного раствора. Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.4. Образование комплексного аниона**

Налить в пробирку несколько капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить немного раствора  $\text{KI}$ , к образовавшемуся осадку  $\text{HgI}_2$  добавить избыток иодида калия до полного растворения осадка вследствие образования комплексного аниона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Отметить изменение цвета. Написать молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.5. Электролитическая диссоциация комплексных соединений и двойных солей**

В одну пробирку внести 4-5 капель желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в другую – 4-5 капель раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В обе пробирки влить по 1-2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В какой из пробирок выпал черный осадок  $\text{FeS}$ ? Для проверки наличия в растворе двойной соли иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaOH}$  (2н) и нагреть на слабом пламени горелки. Поднести к отверстию пробирки (не касаясь ее краев) красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  проверить раствором хлорида бария. Появляется ли белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ? Написать уравнения электролитической диссоциации двойной и комплексной соли. Какой вывод можно сделать из этого опыта?

#### **15.6. Сравнение прочности комплексных ионов**

Налить в пробирку немного раствора  $\text{CoCl}_2$  и прибавить к нему несколько капель концентрированного раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Наблюдать появление синей окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .

Разбавляя понемногу раствор водой, заметить возвращение розовой окраски. Чем объясняется такое изменение цвета? Согласуется ли вывод со

значением константы нестойкости иона  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  ( $K_n = 2 \cdot 10^{-5}$ ) ? Прилить к раствору комплексной соли немного изоамилового спирта, энергично встряхнуть. Образуется синее кольцо над розовым раствором. Как объясняется наблюдаемое ? Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

### 15.7. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 15.8. Упражнения для самостоятельной работы

1. Определить степень окисления и координационное число комплекссообразователя в следующих комплексных соединениях:

- а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$  ;
- б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  ;
- в)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$  ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений:

- а)  $[\overset{+3}{\text{Bi}}\text{I}_4]$  ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$  ;
- б)  $[\overset{+2}{\text{Pd}}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Hg}}\text{Br}_4]$ ;
- в)  $[\overset{+3}{\text{Au}}\text{Cl}_4]$ ,  $[\overset{+}{\text{Ag}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .

3. Написать координационные формулы следующих соединений, комплекссообразователь которых имеет координационное число, равное шести:

- а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ ;  
 б)  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4(\text{NH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

4. Написать уравнения электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Написать выражение константы нестойкости для комплексных ионов:

- а)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ;  
 б)  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;  
 в)  $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

5. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CuSO}_4$ ;  
 б)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{FeSO}_4$ ;  
 в)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{AgNO}_3$ ,

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

6. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{CN}^-$  больше? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

7. Написать выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$ . Зная, что они соответственно равны  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , указать, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов  $\text{Ag}^+$ .

## 16. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** ознакомиться со свойствами типичных металлов.

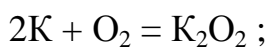
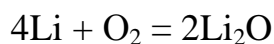
#### **16.1. Краткие теоретические сведения [1, с.530-542; 2, с.241-225]**

Металлы – это химические элементы, имеющие на внешнем энергетическом уровне небольшое количество электронов, а поэтому способные выступать в роли восстановителя. Металлами являются элементы s-, d-, f-семейств (кроме водорода и гелия), а также некоторые p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb).

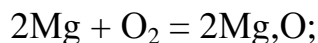
Химическая активность металла зависит от строения его атома и значения электродного потенциала металла, т.е. от положения его в ряду напряжения (см. лабораторную работу 11).

**Отношение металлов к кислороду воздуха и к другим окислителям.** По отношению к кислороду металлы можно разделить на четыре основные группы:

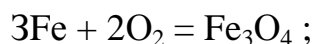
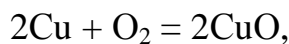
а) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха при обычных условиях и образующие оксиды и пероксиды (щелочные и щелочно-земельные металлы):



б) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха с образованием тонкой оксидной пленки, которая защищает металл от дальнейшего окисления (Mg, Al, Co, Ni, Cr, Zn):

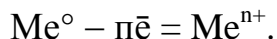


в) металлы, окисляющиеся только при нагревании (Fe, Cu, Hg и др):

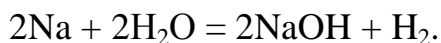


г) металлы, которые не окисляются кислородом воздуха (Ag, Au, Pt, Ir).

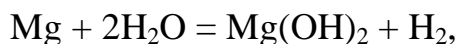
Металлы могут соединяться при определенных условиях с галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и другими простыми веществами. Во всех этих реакциях металл выступает в роли восстановителя:



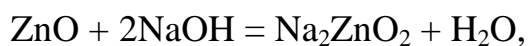
**Отношение металлов к воде.** Активные (щелочные и щелочно-земельные) металлы разлагают воду с выделением водорода и образованием щелочей при обычных температурах:



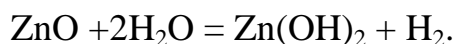
Менее активные металлы, защищенные оксидной пленкой, при обычных условиях практически не вытесняют водород в результате образования плохо растворимых гидроксидов. Взаимодействие возможно либо при нагревании:



либо при снятии оксидной пленки с помощью щелочи, если гидроксид амфотерен:



тогда



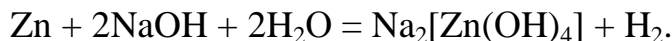
Полученный гидроксид растворяется в щелочи:



и не препятствует протеканию реакции металла с водой.

Металлы малоактивные, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Hg, Ag, Au), а также близко расположенные к водороду (Sn, Pb), не вытесняют его из воды.

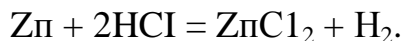
**Отношение металлов к водным растворам щелочей.** С растворами щелочей реагируют металлы, оксиды, гидроксиды которых носят амфотерный характер (Zn, Al, Sn и др.). Механизм взаимодействия практически был рассмотрен на примере растворения цинка. Итоговое уравнение имеет вид





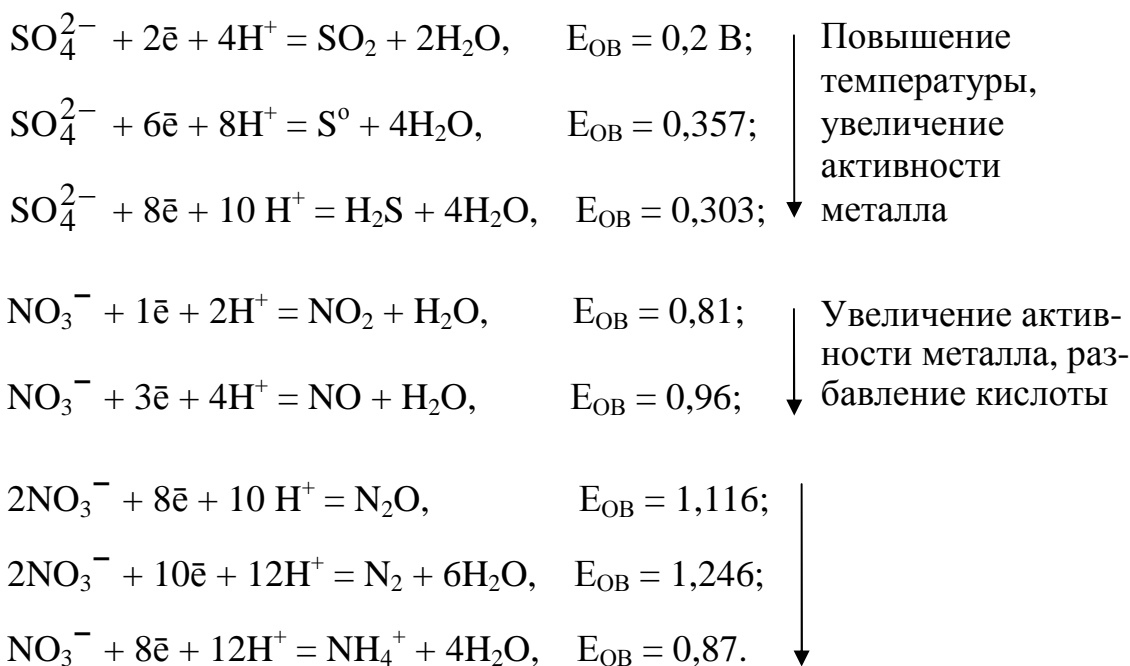
**Отношение металлов к кислотам.** Кислоты можно разделить на две группы по отношению к металлам:

1. Кислоты, в которых роль окислителя выполняют ионы водорода ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ), а поэтому реагируют они с выделением водорода только с металлами, стоящими в ряду напряжения левее водорода. Это растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленной и других кислот, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированной и  $\text{HNO}_3$  разбавленной и концентрированной:



2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная и  $\text{HNO}_3$  концентрированная и разбавленная, в которых роль окислителя выполняет ион кислотного остатка.

Продукты восстановления зависят от активности металлов, температуры, степени разбавления кислоты:



Такие металлы, как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ , пассивируются под действием холодных концентрированных серной и азотной кислот:

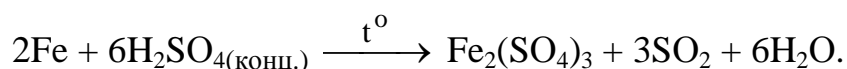


В результате образования оксидной пленки дальнейший процесс невозможен.

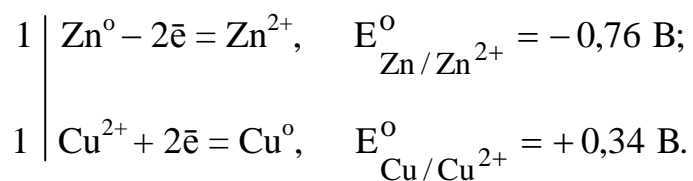
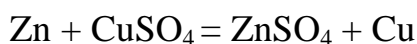
Такие металлы растворяются либо в кислотах средней концентрации:



либо при нагревании:



**Отношение металлов к растворам солей.** Металлы, стоящие левее в ряду напряжения, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей, так как первые имеют более отрицательное значение электродного потенциала:



## **16.2. Экспериментальная часть**

### **16.2.1. Приборы и реактивы**

Фарфоровая чашка, воронка, щипцы, пробирки, спиртовая горелка, держатели, металлический натрий, магний, алюминий, цинк, железо, медь (в гранулах, стружках или в порошке), фенолфталеин (спиртовый раствор), 2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированная, HNO<sub>3</sub> (ρ = 1,4), HNO<sub>3</sub> (1:1), 40%-й раствор NaOH, растворы CuSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### **16.2.2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха**

а) Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель, взять тигель щипцами и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Взять щипцами кусочек магниевой ленты и зажечь ее в пламени горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

### ***16.2.3. Действие воды на металлы***

В три пробирки налить по 1-2 мл воды и по 2-3 капли фенолфталеина. Поместить в первую пробирку кусочек натрия, осушенного от керосина, и накрыть воронкой, во вторую – порошок магния, в третью – порошок меди. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод об активности металлов.

### ***16.2.4. Действие кислот на металлы***

#### **1. Действие разбавленной серной и соляной кислот**

- а) В три пробирки поместить (порознь) кусочки цинка, алюминия и железа. Прилить по несколько капель разбавленной серной кислоты (2н). Объяснить разницу в скорости выделения водорода. Какой ион является окислителем?
- б) Повторить опыт, заменив серную кислоту раствором соляной кислоты. Какой ион является окислителем? Написать уравнения реакций.

#### **2. Действие концентрированной серной кислоты (работать под тягой!)**

- а) В пробирку поместить кусочек меди и прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, нагреть. Наблюдать выделение сернистого газа и образование голубого раствора соли меди. Написать уравнение реакции. Указать окислитель, восстановитель.
- б) В пробирку поместить кусочек цинка, прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, подогреть. Наблюдать желтый налет серы на стенках пробирки и выделение сернистого газа. Проверить, не выделяется ли сероводород, для чего взять полоску фильтровальной бумаги, смочить раствором соли свинца и опустить в пробирку, нагреть. Если бумага почернеет от образовавшегося на ней черного сульфида свинца, значит  $H_2S$  образовался. Написать уравнения реакций. Указать окислитель.

#### **3. Действие концентрированной и разбавленной азотной кислоты на металл (работать под тягой!)**

В две пробирки поместить по кусочку меди, прилить в первую пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты, во вторую – разбавленного раствора азотной кислоты и нагреть. Наблюдать выделение бурого газа (диоксид азота) в первой пробирке и выделение бесцветного газа (оксид азота), буреющего на воздухе, во второй пробирке. Написать уравнения реакций. Указать окислитель, восстановитель.

#### ***16.2.5. Действие растворов солей на металлы***

В три пробирки налить по несколько капель растворов солей сульфата меди, хлорида магния и нитрата свинца. Добавить в каждую пробирку по кусочку цинка. Отметить, где произошли изменения. Написать уравнения реакции. Сделать вывод, какие металлы могут вытеснять другие из растворов их солей.

#### ***16.2.6. Действие раствора щелочи на металлы***

В две пробирки налить по 10-15 капель 40%-го раствора щелочи NaOH, в одну всыпать немного цинковой пыли, в другую – порошок алюминия, слегка нагреть. Наблюдать выделение водорода. Написать уравнения реакций по стадиям.

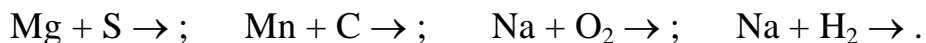
### ***16.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### ***16.4. Упражнения для самостоятельной работы***

I. Написать уравнения реакций окисления следующих металлов элементарными окислителями и указать условия их протекания:



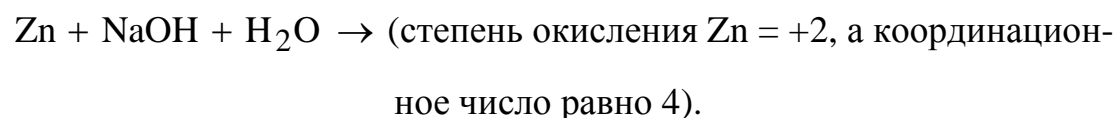
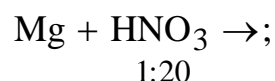
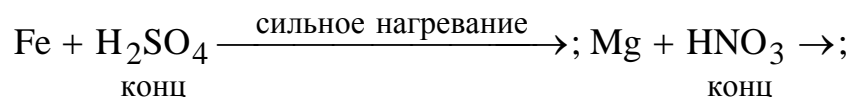
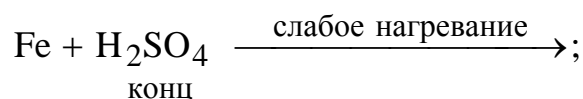
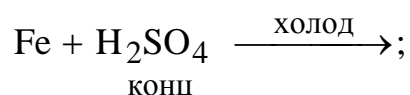


Дать названия полученным веществам.

2. Написать уравнения реакций взаимодействия следующих металлов с водой: Ca, Fe, Al. При каких условиях возможны реакции ?

3. Какие из перечисленных металлов могут вытеснить водород из иодистоводородной и разбавленной серной кислот: Mg, Mn, Ni, Cu, Ag ?  
Написать уравнения реакций. Указать окислитель и восстановитель.

4. Дописать следующие схемы химических реакций:



## 17. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16\*

### СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений металлов от степени окисления, проявляемой металлом, от положения металла в периодической системе.

---

\* Лабораторные работы 16-21 предназначены для студентов механических специальностей

### 17.1. Краткие теоретические сведения

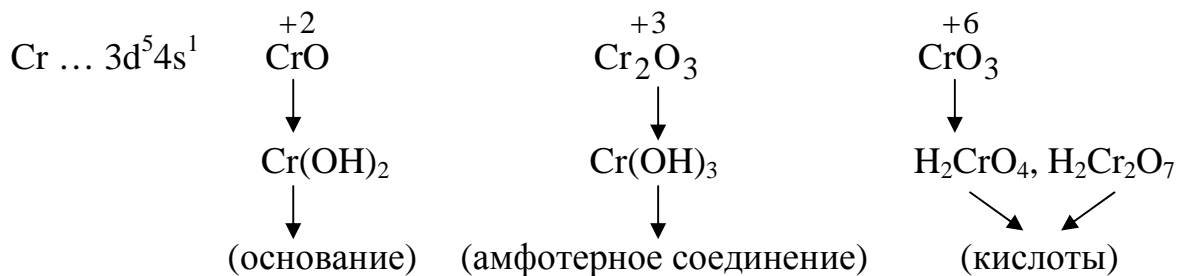
Характер оксидов и гидроксидов, образованных тем или иным металлом, зависит от строения его атома, положения в периодической системе. Чем меньше электронов на внешнем энергетическом уровне, чем больше радиус атома металла, тем выше восстановительная активность его, тем больше кислородные соединения металла проявляют основные свойства.

В одном периоде слева направо уменьшаются металлические свойства, ослабевают и основной характер оксидов и гидроксидов. Например, в III периоде:

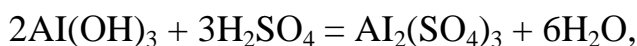


В подгруппах s- и p- металлов металлические свойства усиливаются сверху вниз. В том же направлении возрастают основные свойства кислородных соединений.

Металлы d-семейства проявляют, как правило, в своих соединениях переменную степень окисления. Соединения с минимальной степенью окисления имеют основные свойства, с промежуточной – амфотерные, а с максимальной – кислотные (явление вторичной периодичности). Например, элемент VI группы хром:

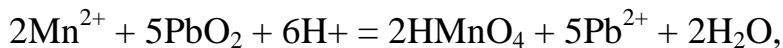
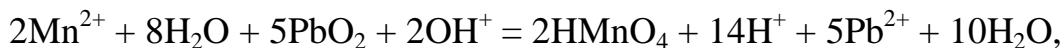
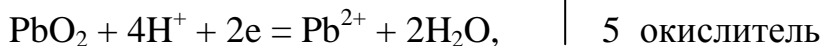
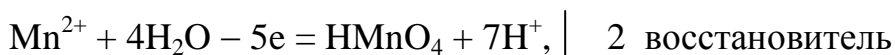
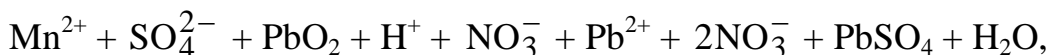


Основные оксиды и гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотные – со щелочами, а амфотерные проявляют двойственные свойства:

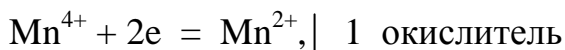
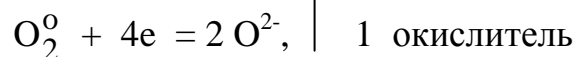
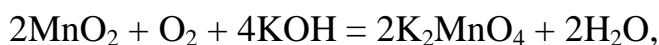


Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов также зависят от степени окисления. Как правило, соединения с минимальной степенью окисления проявляют восстановительные свойства, с максимальной – окислительные, а с промежуточной – двойственные. Например, марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7:

а) минимальная степень окисления

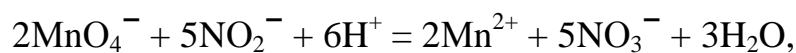
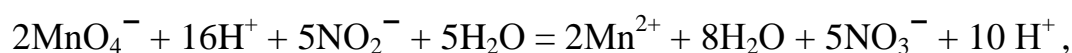
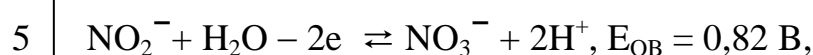
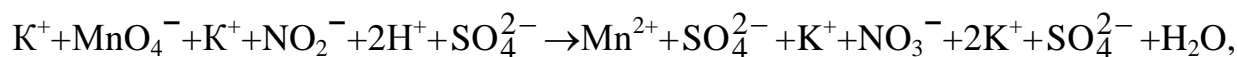
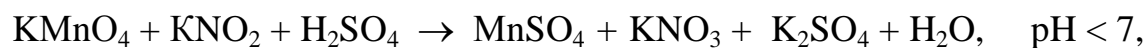


б) промежуточная степень окисления

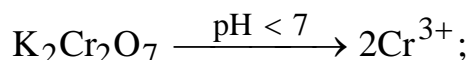


в) максимальная степень окисления.

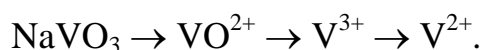
Продукт восстановления соединения с максимальной степенью окисления часто зависит от реакции среды (pH). Так, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной – до  $\text{MnO}_2$ , а в щелочной – до  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



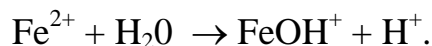
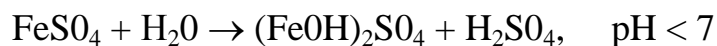
Как видно из примеров, наиболее глубоко процесс идет в кислой среде. Дихромат калия также проявляет свою функцию окислителя в кислой среде:



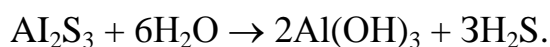
ванадаты в кислой среде последовательно восстанавливаются:



Соли, образованные катионами p- и d-металлов и анионами сильных кислот, подвержены гидролизу:



Соли данных металлов и слабых кислот практически полностью разлагаются под действием воды:





## **17.2. Экспериментальная часть**

### **17.2.1. Приборы и реактивы**

CaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, HCl (1:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), HNO<sub>3</sub> (2н), NaOH (40%), Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, ВГ<sub>2</sub>-вода, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub> (кристаллический), растворы лакмуса, фенолфталеина.

### **17.2.2. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов**

Проверить растворимость в воде оксидов кальция, ванадия (V), меди (II). Испытать реакцию полученного раствора соответствующими индикаторами. Каково рН каждого раствора ? О каких свойствах оксидов можно говорить ? Чем можно нейтрализовать полученные растворы ? Составить уравнения соответствующих реакций, сделать выводы.

Получить реакцией обмена гидроксид хрома (III). Разделить содержимое пробирки на две части. Испытать раствором сильной кислоты одну часть и раствором щелочи другую. Пробирку оставить для следующего опыта. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о свойствах подобных гидроксидов. Как влияет степень окисления на кислотно-основные свойства соединений ?

### **17.2.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов**

К содержимому пробирки, в которой на гидроксид хрома (III) действовали избытком щелочи, прилить "бромную воду", нагреть на спиртовке. Наблюдать изменение цвета [соединения Cr (III) – зеленого цвета, соединения Cr (VI) – желтого или оранжевого]. Составить уравнение реакции, сделать вывод о роли соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях.

По отношению к каким из предложенных растворов веществ хромовая смесь (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) может проявить свое окисляющее действие ? Провести не менее двух-трех химических реакций. Составить их уравнения.

Подтвердить закономерности влияния степени окисления, проявляемой элементом в соединениях, на окислительно-восстановительные свой-

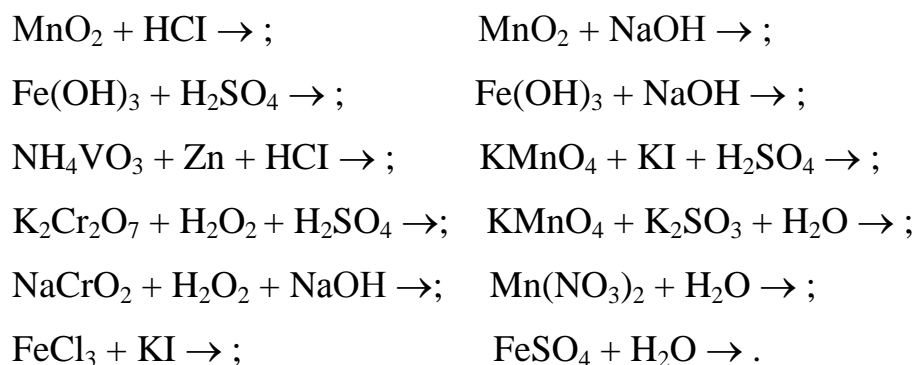
ства их на примере раствора перманганата калия в различных средах и раствора сульфата марганца(II) с висмутатом натрия в азотнокислой среде.

### ***17.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту

### ***17.4. Упражнения для самостоятельной работы***

Дописать и уравнивать:



## **18. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17\***

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Цель работы:*** ознакомиться со свойствами важнейших полупроводниковых материалов кремния, германия, сурьмы и их соединений.

#### ***18.1. Краткие теоретические сведения [2, с.356-368]***

Полупроводниками называются простые вещества или соединения с электропроводностью в пределах  $10^{-2} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , занимающие промежуточное положение между металлами и изоляторами.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, но наиболее отчетливо они выражены у веществ с ковалентными связями малой энергии. Из простых веществ полупроводниковые свойства проявляют бор кристаллический, углерод (алмаз), кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур и иод. Из сложных веществ особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку, а также смесь оксидов меди (I) и (II), арсенид галлия, антимонид индия, фосфид галлия и др.

Для производства полупроводниковых приборов главным образом применяются кремний и германий.

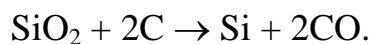
Основные константы и физические свойства кремния, германия, сурьмы сведены в табл.9.

Таблица 9

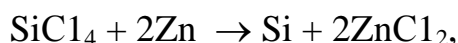
Физические константы	Si	Ge	Sb серая
Заряд ядра	+ 14	+ 32	+ 51
Атомная масса	28,086	72,59	121,75
Валентные электроны	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^3$
Атомный радиус, нм:			
механический	0,134	0,139	0,161
ковалентный	0,117	0,122	0,136
Энергия ионизации $\text{Э}^0 — \text{Э}^+$ , кДж/моль (эВ/атом)	786(8,15)	760(7,9)	816(8,64)
Ширина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{эВ}}$	1,12	0,78	0,12
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,33	5,32	6,68
Температура плавления, °С	1415	937	630,5
Температура кипения, °С	2480	2852	1635
Твердость (по алмазу)	7	6	-
$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(К·моль)	18,8	31,3	45,69
Содержание в земной коре, мас. доли, %	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Кремний относится к неметаллам, а германий и сурьма – к металлам со слабо выраженными металлическими свойствами. В химических соединениях Si и Ge проявляют степени окисления +2, +4, -4, а Sb – +3, +5, -3.

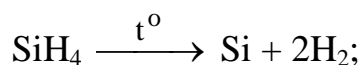
**Получение и применение кремния.** Технический кремний (95-98 %) получают в электропечах восстановлением SiO<sub>2</sub> коксом:



В лабораторных условиях в качестве восстановителя применяют магний. Образовавшийся коричневый порошок аморфного кремния можно перекристаллизацией из металлических расплавов Zn, Al и др. перевести в кристаллическое состояние. Кремний особой чистоты, необходимый для полупроводниковой техники, получают восстановлением SiCl<sub>4</sub> парами цинка при высокой температуре:



а также термическим разложением его водородных соединений или тетраиодида кремния:

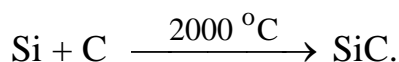
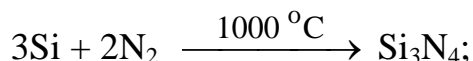
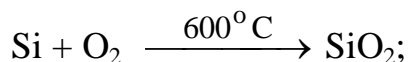
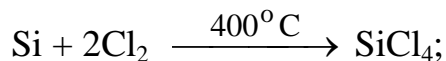


Дополнительно кремний очищают зонной плавкой.

Имеющие металлический вид темно-серые монокристаллы кремния с соответствующими добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока, фотоэлементов и т.п.). Из кремниевых фотоэлементов (преобразователи световой энергии в электрическую), в частности, построены солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на космических аппаратах. Монокристаллы кремния служат матрицей для изготовления интегральных схем в микроэлектронике.

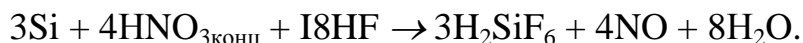
Кроме полупроводниковой техники, кремний широко применяется в металлургии для раскисления сталей и придания им повышенной коррозионной стойкости.

**Химические свойства кремния.** Кристаллический кремний инертен, более активен аморфный кремний. С простыми веществами (кроме фтора) кремний взаимодействует лишь при нагревании, проявляя чаще всего восстановительные свойства:



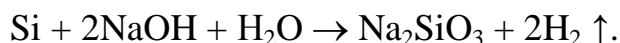
Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется в качестве химически стойкого и огнеупорного материала (температура возгорания =  $1900^\circ\text{C}$ ), при получении коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов, в качестве высокотемпературного полупроводника. Карбид кремния  $\text{SiC}$  (карборунд) широко применяется как абразивный и огнеупорный материал (температура плавления  $2830^\circ\text{C}$ ). В чистом виде алмазоподобный  $\text{SiC}$  – диэлектрик, но с примесями становится полупроводником и поэтому его кристаллы используются в радиотехнике.

В кислородсодержащих кислотах-окислителях кремний пассивируется и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот:



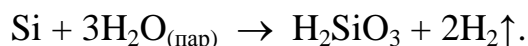
В этой реакции  $\text{HNO}_3$  играет роль окислителя, а  $\text{HF}$  – комплексообразующей среды.

Кремний энергично растворяется в щелочах с выделением водорода:

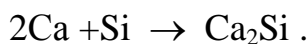


Концентрированный раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , называемый жидким (или растворимым) стеклом, применяется в производстве негорючих тканей, для пропитки древесины, в качестве клея и т.д. С водой в обыч-

ных условиях кремний не реагирует, но при высоких температурах протекает следующая реакция:

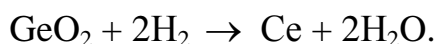


Окислительная активность кремния проявляется лишь по отношению к некоторым активным металлам, например:



Силицид кальция является полупроводником.

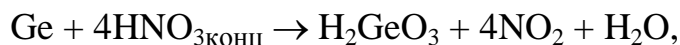
**Получение и применение германия.** Германий – рассеянный элемент. Образование рудных месторождений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Поэтому германий извлекают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, а также выделяют из золы, полученной от сжигания некоторых видов угля, из отходов коксохимического производства. Рядом последовательных операций соединения германия переводят в  $\text{GeO}_2$ , который затем восстанавливают водородом или углеродом:



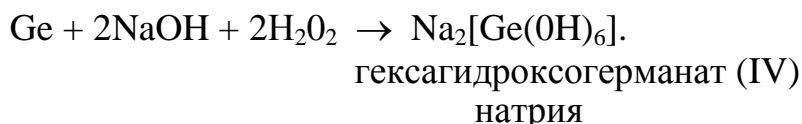
Дополнительно германий очищают зонной плавкой.

Германий – элемент серебристо-белого цвета с желтым оттенком, внешне похож на металл, но имеет алмазоподобную решетку и в основном используется в полупроводниковой технике.

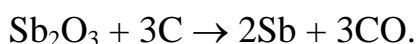
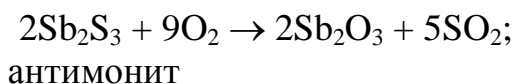
**Химические свойства германия.** При нагревании до 200-250°C германий взаимодействует с большинством неметаллов, кроме азота, образуя соединения Ge, например,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$ . В обычных условиях Ge устойчив по отношению к кислороду воздуха и воде. В ряду напряжений Ge расположен правее водорода и поэтому не взаимодействует с кислотами типа  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ . При окислении  $\text{HNO}_3$  германий переходит в германиевую кислоту  $\text{H}_2\text{GeO}_3(\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , а с  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  образует  $\text{GeO}_2$ :



В щелочах германий растворяется лишь в присутствии окислителей, например  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

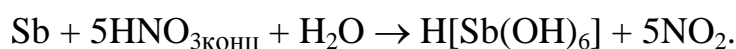


**Получение и применение сурьмы.** Сурьма получается обычно путем обжига сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем:



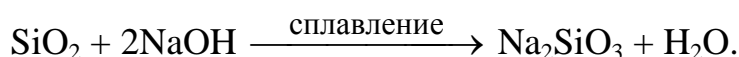
Известны две модификации сурьмы: неустойчивая неметаллическая, так называемая желтая сурьма, и устойчивая в обычных условиях серая сурьма, имеющая металлический вид, электрическую проводимость. Хрупкая сурьма образует сплавы с большинством металлов. При сплавлении сурьмы с галлием, индием и таллием получают стибиды переменного состава, обладающие полупроводниковыми свойствами.

**Химические свойства сурьмы.** В обычных условиях сурьма на воздухе не окисляется, она покрывается защитной пленкой. При нагревании взаимодействует с неметаллами, образуя соединения  $\text{Sb}^{+3}$  или  $\text{Sb}^{+5}$  в зависимости от стехиометрии реагирующих веществ. Известны оксиды, сульфиды и хлориды сурьмы со степенями окисления +3, +5. Сурьма растворяется лишь в кислотах, анион которых является окислителем:



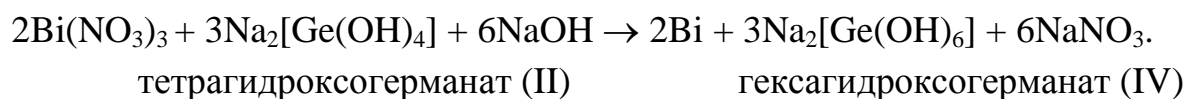
**Химические свойства основных соединений Si, Ge, Sb.** Оксиды элементов Si, Ge, Sb разнообразны по свойствам.

1)  $\text{SiO}$  – безразличный,  $\text{SiO}_2$  – кислотный, соответствует слабой кремниевой кислоте  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В воде в обычных условиях  $\text{SiO}_2$  не растворяется, но, начиная со  $150^\circ\text{C}$ , его растворимость возрастает, достигая 0,25 % при  $500^\circ\text{C}$ . При сплавлении со щелочами  $\text{SiO}_2$  образует соли кремниевой кислоты – силикаты:



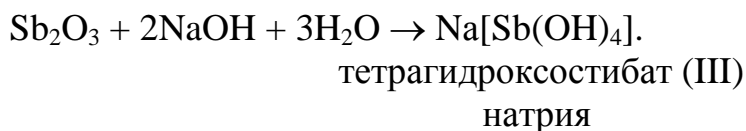
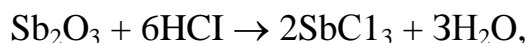
При сплавлении смеси соды (или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), известняка и кварцевого песка образуется обычное стекло приблизительного состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ .

2)  $\text{GeO}$  – амфотерен с преобладанием основных свойств, а  $\text{GeO}_2$  – амфотерен с преобладанием кислотных свойств и растворяется в горячих щелочах, образуя соли метагерманиевой кислоты  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  – германаты. Соединения  $\text{Ge}^{2+}$  – сильные восстановители – восстанавливают некоторые металлы из соединений, например:

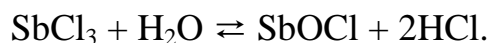


Они переводят  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  – в  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.

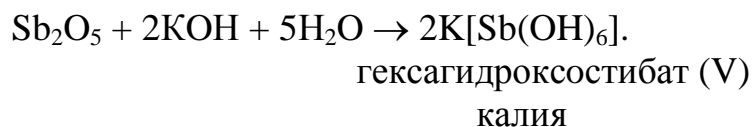
3) Оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства с некоторым преобладанием кислотных свойств, в воде практически нерастворим, но взаимодействует с соляной кислотой и со щелочами:



Соли  $\text{Sb}^{3+}$  энергично подвергаются гидролизу:



Оксид желтого цвета  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  проявляет кислотные свойства. В водных растворах ему соответствуют сурьмяные кислоты:  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  или  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , однако в воде растворим мало, лучше в щелочных растворах, образуя соли этих кислот:





## **18.2. Экспериментальная часть**

### **18.2.1. Приборы и реактивы**

Аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ , фарфоровые тигли (2 шт.), спиртовка, микрошпатель, фарфоровая ступка; порошки магния, силикагеля  $\text{SiO}_2$ , смеси  $\text{GeO}_2$  с сажей или с порошком графита, лента магния; концентрированные  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , насыщенные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , 2н растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  и спиртовый раствор фенолфталеина.

### **18.2.2. Восстановление диоксида кремния металлами**

Смешать на бумаге 3-5 микрошпателей порошка магния с 2-3 микрошпателями растертого в порошок силикагеля. Тщательно перемешать смесь стеклянной палочкой и пересыпать в небольшой фарфоровый тигель. Слегка нагреть тигель горелкой, затем горелку отставить и поджечь предварительно вставленную в смесь ленту магния (2-3 см). Через 2-3 мин наблюдается разогревание смеси до красного каления, которым сопровождается образование силицида металла. Написать уравнение реакции восстановления  $\text{SiO}_2$  магнием и взаимодействие полученного кремния с избытком магния до образования соответствующего силицида  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Остывший силицид извлечь, разбить в ступке ударами пестика и использовать в следующем опыте.

### **18.2.3. Получение силана и изучение его свойств**

В тигель с 2-3 мл соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) бросить 5-6 кусочков сплава, полученного в предыдущем опыте и содержащего силицид магния, непрореагировавшие  $\text{Si}$  и  $\text{Mg}$ . Отметить выделение смеси газообразных силанов (общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) и их самовоспламенение; написать урав-

нения реакций получения простейшего силана  $\text{SiH}_4$  при взаимодействии силицида магния с соляной кислотой и его горения.

Опыты проводить только в вытяжном шкафу при работающей вытяжной вентиляции !

#### ***18.2.4. Получение золя и геля кремниевой кислоты***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) прибавить 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный прозрачный раствор представляет собой так называемый золь кремниевой кислоты – ее коллоидный раствор. Написать уравнение реакции получения кремниевой кислоты. Полученный золь нагреть на маленьком пламени горелки. Наблюдать образование геля. Как называется этот процесс ? Опрокинуть пробирку вверх дном (над фарфоровой чашкой). Почему коллоид не выливается из пробирки ?

#### ***18.2.5. Исследование кислотных свойств кремниевой кислоты***

В пробирку с 5-6 каплями раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  добавить столько же дистиллированной воды и 1-2 капли раствора фенолфталеина. Основываясь на наблюдениях, ответить на следующие вопросы. Силикаты металлов подвергаются гидролизу ? Если нет – почему ? Если да – то как ? Написать в ионной и молекулярной формах уравнения реакции гидролиза. Какой вывод о силе кремниевой кислоты можно сделать на основе этого опыта ?

#### ***18.2.6. Получение германия***

Смешать в фарфоровой ступке равные объемы порошка диоксида германия и сажи. Поместить два микрошпателя полученной смеси в пробирку и нагревать на пламени горелки. Через некоторое время на стенках пробирки появляется коричневый налет свободного германия. Написать уравнение реакции восстановления диоксида германия углеродом.

### ***18.2.7. Взаимодействие сурьмы с концентрированными серной и азотной кислотами***

В две пробирки внести по 1-2 кусочка сурьмы и добавить в одну 2-3 капли концентрированной серной кислоты, в другую – 5-6 капель концентрированной азотной кислоты. Нагреть пробирки на маленьком пламени горелки. Отметить выделение газа в обеих пробирках, растворение сурьмы в пробирке с серной кислотой и выделение осадка в пробирке с азотной кислотой. Какие газы выделяются при взаимодействии сурьмы с кислотами ? Написать уравнения реакций взаимодействия сурьмы и серной кислоты с получением сульфата сурьмы  $Sb_2(SO_4)_3$  и окисления сурьмы азотной кислотой до гидратированного оксида сурьмы (V). Полученный при последней реакции осадок имеет состав  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ . Наиболее важная из сурьмяных кислот –  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ , координационная формула которой  $H[Sb(OH)_6]$ .

### ***18.2.8. Гидролиз трихлорида сурьмы***

К 3-5 каплям насыщенного раствора трихлорида сурьмы прибавить, встряхивая, по каплям дистиллированную воду до появления осадка хлороксида сурьмы  $SbOCl$ . Написать уравнения реакций гидролиза трихлорида сурьмы по первой и второй ступеням, а также реакции разложения  $Sb(OH)_2Cl$ .

### ***18.2.9. Получение гидроксида сурьмы(III) и исследование его свойств***

В две пробирки внести по 3-4 капли насыщенного раствора трихлорида сурьмы и в каждую прибавить по 3-5 капель 2 н раствора едкой щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка. В одну из пробирок прибавить несколько капель 2 н раствора  $HCl$ , в другую – 2 н раствора щелочи до растворения осадка. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций. Назвать полученные вещества и сделать вывод о химическом характере гидроксида сурьмы (III).

### **18.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **18.4. Вопросы и упражнения для самостоятельной работы**

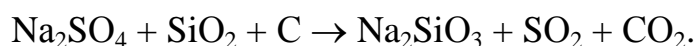
1. Перечислить элементы, простые вещества которых проявляют полупроводниковые свойства.
2. Что такое полупроводники p- и n-типа ?
3. Примеси атомов каких элементов в германии приводят к образованию полупроводников p- и n-типа ?
4. Перечислить факторы, влияющие на электропроводность полупроводниковых материалов.
5. Как распределить валентные электроны по орбиталям в атомах Si , Ge, Sb в основном и возбужденном состояниях ?
6. Какой из элементов Si или Ge более электроотрицателен ? Ответ мотивировать.
7. Написать уравнения реакций, характеризующих свойства оксида кремния (IV).
8. При сплавлении 150 г известняка с песком получилось 150 г силиката кальция. Какой процент примеси находится в известняке ?  
Ответ: 13,8 %.
9. При взаимодействии кремния с едким натром в присутствии воды образуется силикат натрия и водород. Написать уравнения реакции и определить, какой объем водорода (н.у.) выделится, если в реакцию вступают 60 кг кремния, содержащего 6,7 % примеси.

Ответ: 89,6 м<sup>3</sup>.

10. Состав хрусталя выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Сколько потребуется кальцинированной соды, содержащей 10 % примесей, для производства 109,1 кг хрусталя ?

Ответ: 11,8 кг.

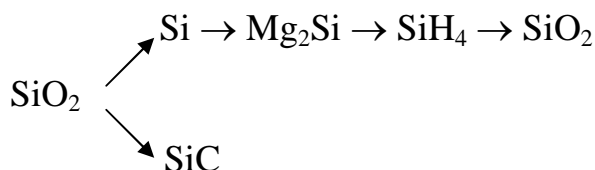
11. Ниже приведено уравнение реакции, протекающей при изготовлении стекла из сульфата натрия (мирабилита). Из уравнения видно, в чем сущность замены соды в производстве. Разобрать эту реакцию в свете окислительно-восстановительного процесса и расставить коэффициенты:



12. Рассчитать, каким количеством мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  можно заменить 1 т кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в производстве стекла.

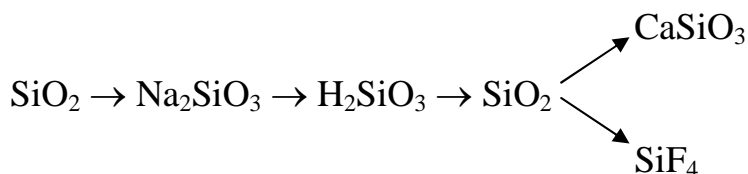
Ответ: 3,04 т.

13. Написать уравнения реакций (в молекулярной и ионной формах), при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций, назвать полученные продукты.

14. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций.

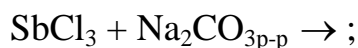
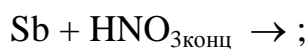
15. С какими из перечисленных кислот германий энергично взаимодействует:

а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ ; в)  $\text{HNO}_{3\text{разб}}$ ; г)  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  ?

Привести уравнения реакций.

16. Какого состава оксид образуется при прокаливании в кислороде германия: а)  $\text{GeO}$ ; б)  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{GeO}_2$  ?

17. Написать продукты и подобрать коэффициенты для следующих уравнений реакций:



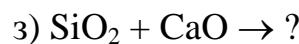
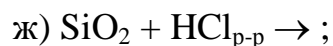
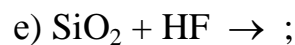
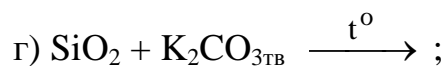
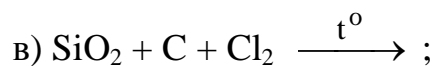
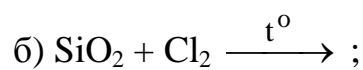
18. Какое окислительное число (+2 или +4) более характерно для германия ? В соответствии с этим написать реакции взаимодействия германия с окислителями:

а) кислородом; б) хлором.

19. Какие из перечисленных веществ следует добавить к раствору  $\text{SbCl}_3$ , чтобы: а) усилить гидролиз; б) уменьшить гидролиз:

1)  $\text{HCl}$ , 2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4)  $\text{NaCl}$  ?

20. Какие реакции можно использовать, чтобы перевести  $\text{SiO}_2$  в растворимое состояние:



21. При добавлении нитрата аммония к раствору силиката натрия выпадает гель кремниевой кислоты. Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакции. Как характеризует этот процесс кремниевую кислоту ?

## 19. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 18\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть важнейшие химические свойства легких металлов, применяемых в технике в качестве конструкционных.

#### *19.1. Краткие теоретические сведения*

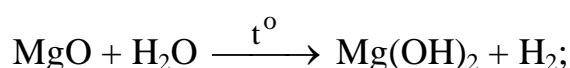
К легким конструкционным металлам относятся магний, бериллий, алюминий, титан и сплавы на их основе, плотность которых меньше  $5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Физические константы металлов помещены в табл.10.

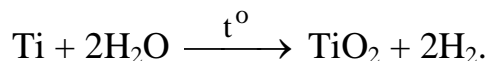
Таблица 10

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ} \text{Me}   \text{Me}^{+n}$	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{К}$	В природе, мас. %
4	Be	...2s <sup>2</sup>	+2	899	-1,7	0,112	1,848	1557	2·10 <sup>-4</sup>
12	Mg	...3s <sup>2</sup>	+2	737	-2,32	0,128	1,738	924	2,09
13	Al	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	+3	577	-1,67	0,143	2,702	933	8,13
22	Ti	...3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	+2,+3,+4	658	-1,75(Ti <sup>+2</sup> ), -1,21(Ti <sup>+3</sup> )	0,146	4,500	1953	0,6

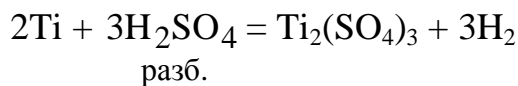
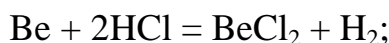
Общим химическим свойством данных металлов является их взаимодействие с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида, обуславливающей химическую инертность металлов при обычных условиях. При повышенной температуре эти металлы проявляют большое сродство к сере, азоту, фосфору, углероду. Эти свойства широко используются в металлургических процессах для улучшения качества сплавов.

С водой данные металлы реагируют только при нарушении целостности защитного слоя оксида и при нагревании:



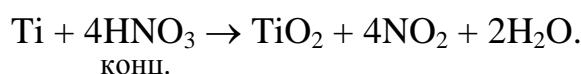
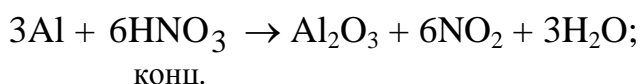


С кислотами типа соляной и разбавленной серной металлы реагируют с выделением водорода:

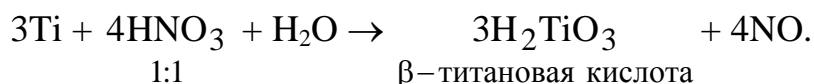
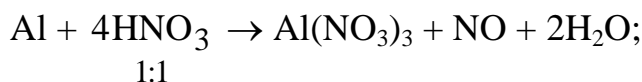


(Титан окисляется до степени окисления +3).

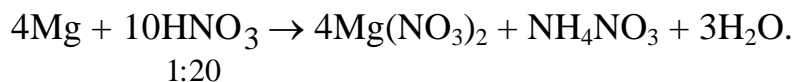
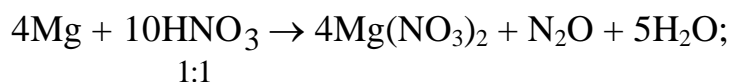
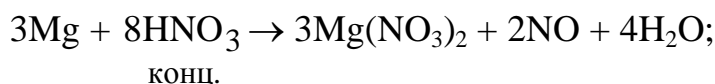
В кислотах – окислителях алюминий и титан пассивируются:



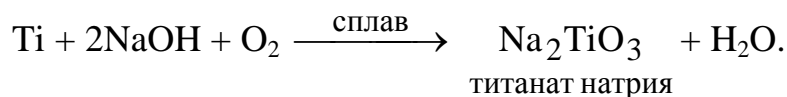
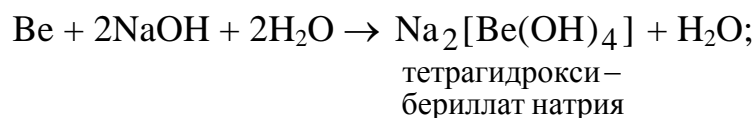
Реакция заметно идет лишь при среднем разбавлении кислот:



Магний и бериллий реагируют с данными кислотами как активные металлы:

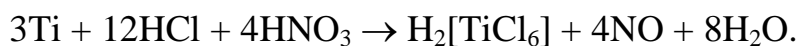


Все металлы, кроме магния, реагируют с водными растворами щелочей:

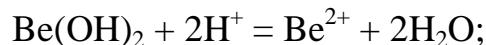




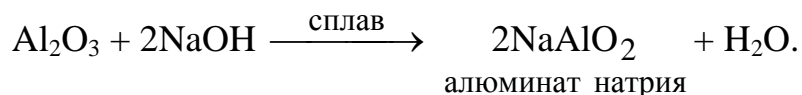
Лучшим растворителем для титана является «царская водка»:



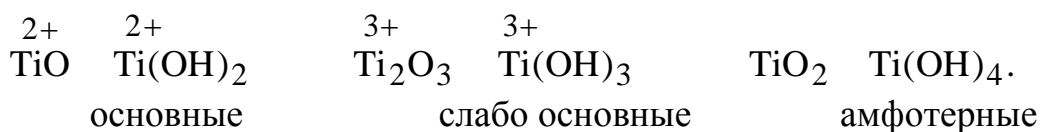
Соединения MgO и Mg(OH)<sub>2</sub> носят основной характер. Оксид магния частично растворяется в воде. Гидроксид магния слабо диссоциирует в растворе. Be(OH)<sub>2</sub> и Al(OH)<sub>3</sub> практически нерастворимы в воде, но растворяются одинаково хорошо как в кислотах, так и в щелочах, проявляя амфотерные свойства:



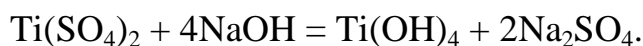
Оксиды этих металлов взаимодействуют со щелочами только при сплавлении:



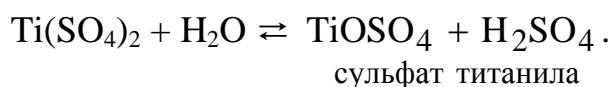
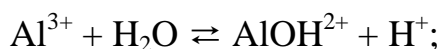
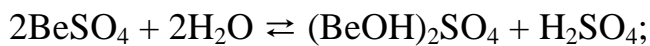
Характер и свойства оксидов и гидроксидов титана зависят от проявляемой им степени окисления:



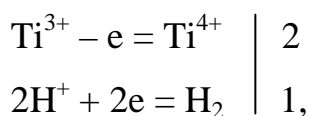
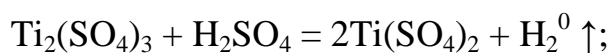
Получают все эти нерастворимые в воде основания реакцией обмена соли со щелочью:



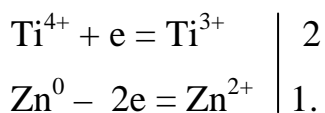
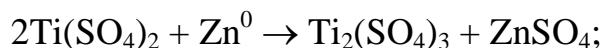
Соли всех четырех металлов подвержены гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



Соли титана в низших степенях окисления могут быть восстановителями:



а в максимальной степени окисления – слабыми окислителями:



Ионы остальных металлов могут проявлять свою окислительную функцию только под действием электрического тока в процессе их получения из руд (катодное восстановление из расплава).

## ***19.2. Экспериментальная часть***

### ***19.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы солей:  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{TiCl}_4$ . Кристаллы солей:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BeSO}_4$ . Растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2н или 40%-ный). Растворы кислот:  $\text{HCl}$  (2н),  $\text{HNO}_3$ (конц.). Индикатор – раствор лакмуса. Металлы:  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  (гранулы),  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  (образцы сплавов).

### ***19.2.2. Действие кислот и щелочей на алюминий***

Поместить в три пробирки по 2 гранулы алюминия и добавить в одну из них 40%-й раствор  $\text{NaOH}$ , во вторую – разбавленную  $\text{HCl}$ , в третью – концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Пробирки с растворами нагреть под тягой. Наблюдать, в каком случае реакция идет, а в каком – нет. Объяснить механизм реакции алюминия со щелочью. Написать уравнения реакций.

### ***19.2.3. Получение и свойства гидроксидов бериллия, магния, алюминия и титана (IV)***

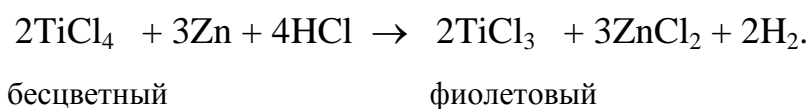
В четыре пробирки налить по 5-7 капель растворов солей  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . В каждую добавить по несколько капель 2н раствора щелочи до выпадения осадков. Затем разлить отдельно каждый из образовавшихся гидроксидов в две пробирки. В одну добавить концентрированный раствор сильной кислоты, в другую – 40%-й раствор щелочи. Наблюдать, в каких случаях осадок растворился в обеих пробирках. Сделать вывод о характере каждого из четырех гидроксидов. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***19.2.4. Гидролиз солей легких конструкционных металлов***

В пять пробирок налить по 2 мл дистиллированной воды и добавить в каждую по 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса. В четыре из них внести по 2-3 кристаллика соли бериллия, магния, алюминия, титана (или влить концентрированные растворы). Пятая пробирка служит для сравнения окрасок. Пробирку с солью титана (IV) прокипятить. Как изменилась окраска лакмуса в каждой из пробирок? Написать молекулярное и ионное уравнения реакций гидролиза солей.

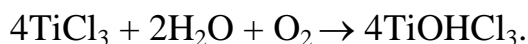
### ***19.2.5. Окислительно-восстановительные свойства соединений титана (III) и (IV)***

В пробирку с раствором  $\text{TiCl}_4$  в концентрированной  $\text{HCl}$  внести кусочек цинка и наблюдать появление через некоторое время фиолетовой окраски, свойственной ионам  $\text{Ti}^{3+}$ . Происходит реакция:



Определить, какие элементы изменили степень окисления, уравнивать схему реакции. Какова роль соединения  $\text{Ti(IV)}$  в данном процессе?

Фиолетовый раствор  $\text{TiCl}_3$  перелить в другую пробирку и наблюдать его постепенное обесцвечивание вследствие реакции:



Уравнять, объяснить функцию соединения  $\text{Ti(III)}$ .

### ***19.3. Содержание отчета***

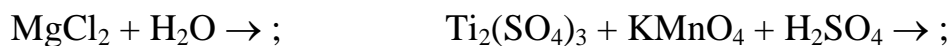
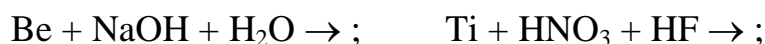
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***19.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить схему электролиза расплавов  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каково практическое значение этих процессов ?

2. Описать способы получения ферротитана, чистого титана и титана высокой степени чистоты. Где применяется этот металл и другие легкие конструкционные металлы ?

3. Составить уравнения следующих реакций:



1:20

4. Сколько алюминия получится при электролизе 1 т глинозема, содержащего 94,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ? Какова продолжительность электролиза при силе тока в 30000 А?

## 20. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 19\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА И МАРГАНЦА

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами хрома, марганца и их важнейших соединений.

#### 20.1. Краткие теоретические сведения

К тяжелым конструкционным металлам относятся хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и другие металлы и сплавы на их основе, плотность которых больше  $5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим свойства хрома и марганца. Физические константы помещены в табл.11.

Таблица 11

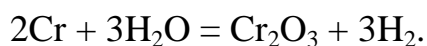
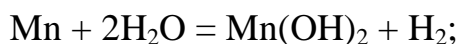
№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^0_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	В природе, мас. %
24	Cr	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	+2,+3,+6	652	-0,91	0,127	7,20	2123	$6 \cdot 10^{-3}$
25	Mn	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	+2,+3, +4,+6,+7	717	-1,17	0,13	7,21	1520	$8 \cdot 10^{-2}$

При обычной температуре эти металлы взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида. При повышенной температуре марганец обладает большим сродством к кислороду. Он используется при плавке стали как «раскислитель», т.е. для удаления из нее кислорода. Хром при нагревании окисляется медленнее, но в виде порошка горит в кислороде, образуя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В расплаве эти металлы проявляют сродство к сере, азоту, углероду. При повышении температуры марганец реагирует с галогенами, хром реагирует с фтором, хромом, бромом и иодом на холоде.

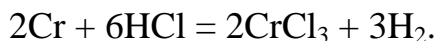
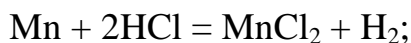
Марганец и хром образуют с кислородом ряд оксидов:

Mn, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	(MnO <sub>3</sub> )Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
основные оксиды	амфотерные оксиды	кислотные оксиды

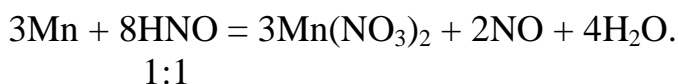
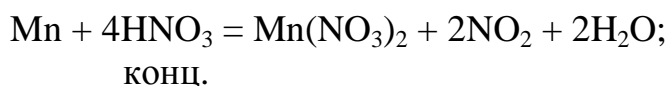
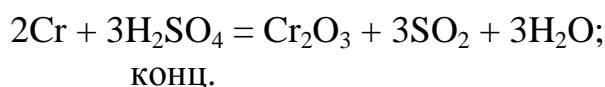
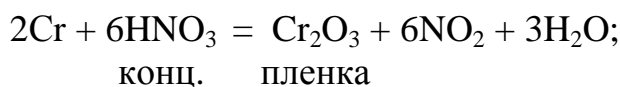
Порошкообразные металлы при нагревании реагируют с водой:



С кислотами типа соляной и разбавленной серной (1:1, 2н р-р) металлы реагируют, вытесняя водород:

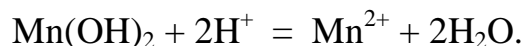
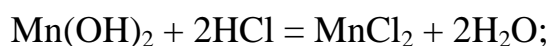


В кислотах, анионы которых являются окислителями, ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$  и  $\text{HNO}_3$ ) хром пассивируется, а марганец растворяется, образуя ионы  $\text{Mn}^{2+}$ :

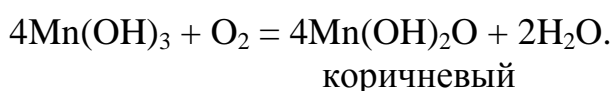
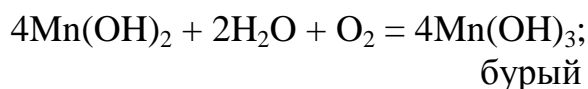


С водными растворами щелочей металлы не реагируют.

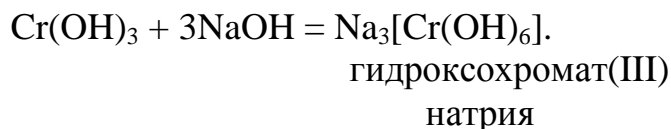
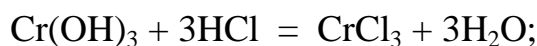
Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  практически нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах:



На воздухе  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  постепенно бурет вследствие окисления кислородом:



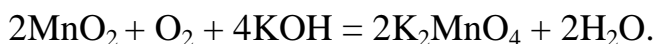
Гидроксид хрома (III) проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах и щелочах:



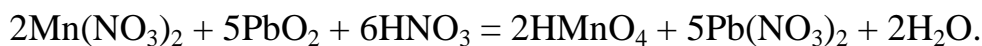
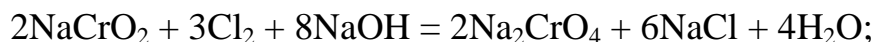
Гидроксид марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  – амфотерный гидроксид, дающий два типа солей:  $\text{MnCl}_4$  (неустойчивый),  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  (более устойчивый) и манганиты – соли марганцоватистой кислоты  $\text{H}_4\text{MnO}_4$ . Манганиты получают при сплавлении  $\text{MnO}_2$  с основными оксидами:



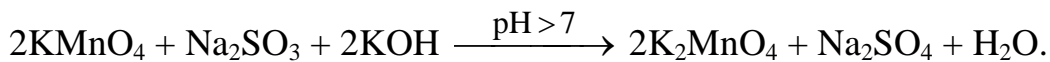
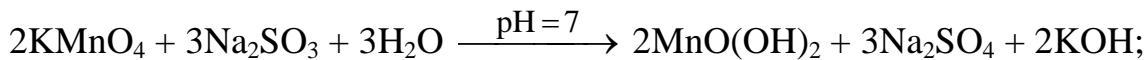
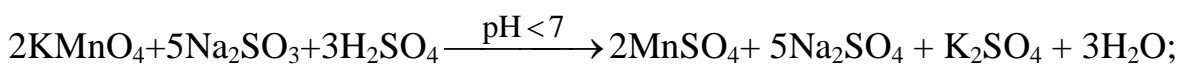
Соли марганцоватой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  образуются при сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами в присутствии окислителя (кислорода):



Соли марганца (II) и хрома (III) могут быть восстановителями:



Соли хрома (VI) и марганца (VII) могут быть только окислителями:



Соли марганца (II) и хрома (III) подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями.

Соли хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  устойчивы только в щелочной среде, а двуххромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – только в кислой среде:





#### **20.2.4. Окислительные свойства дихроматов**

В три пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и такой же объем раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  (1:1). В первую прилить 4-5 капель свежеприготовленного раствора соли железа (II), во вторую – свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , в третью – свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$ . Наблюдать во всех пробирках изменение окраски раствора из оранжевой в зеленую. Составить уравнение реакции, имея в виду, что окислитель – дихромат калия, а ионы  $Fe^{2+}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  – восстановители.

#### **20.2.5. Окисление ионов $Mn^{2+}$ в ионы $MnO_4^-$**

Внести в пробирку немного диоксида свинца и добавить туда же несколько капель концентрированной  $HNO_3$  и одну каплю раствора  $MnSO_4$ . Нагреть раствор и наблюдать появление ионов  $MnO_4^-$ .



Уравнять, объяснить роль соединения марганца (II).

#### **20.2.6. Окисление ионами $MnO_4^-$ в кислом, нейтральном и щелочном растворах**

Налить в три пробирки по 5-7 капель раствора перманганата калия  $KMnO_4$ . В первую добавить 5-7 капель раствора  $H_2SO_4$  (1:1), во вторую – 5-7 капель дистиллированной воды, в третью – 5-7 капель  $KOH$  (40%).

Во все три пробирки прибавлять по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$  до изменения окраски раствора.

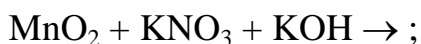
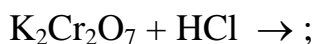
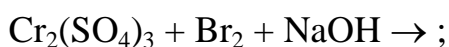
Составить уравнения реакций, имея в виду, что ионы  $SO_3^{2-}$  превращаются в ионы  $SO_4^{2-}$ . Какова роль  $KMnO_4$  ?

### 20.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 20.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Составить уравнения следующих реакций:



2. На окисление 100 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  пошло 20 мл 0,12 н раствора перманганата калия. Вычислить, сколько граммов железа содержалось в растворе.

3. Какой объем хлора (при 17 °С и 745 мм рт.ст.) выделится при взаимодействии соляной кислоты с 1 кг  $\text{MnO}_2$  ?

4. Сколько граммов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и сколько миллилитров 39%-го раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) следует взять, чтобы с помощью выделившегося хлора окислить 0,1 моль  $\text{FeCl}_2$  в  $\text{FeCl}_3$  ?

**21. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 20\***  
**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**ТЯЖЕЛЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Цель работы:** продолжить изучение свойств тяжелых металлов на примере элементов семейства железа, а также подгруппы меди и цинка.

**21.1. Краткие теоретические сведения**

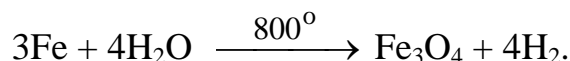
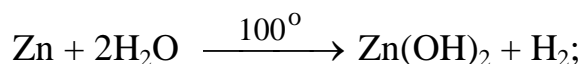
Физические константы металлов помещены в табл.12.

Таблица 12

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ}_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$T_{пл}, \text{ К}$	В природе мас. %
26	Fe	$\dots 3d^6 4s^2$	+2,+3,+6	762	-0,44	0,124	7,86	1812	4,0
29	Cu	$\dots 3d^{10} 4s^1$	+1, +2	745	+0,34	0,128	8,96	1356	$10^{-2}$
30	Zn	$\dots 4s^2$	+2	906	-0,76	0,137	7,13	692,4	$10^{-2}$

Общим свойством данных металлов является их инертность по отношению к кислороду при обычных условиях. При повышении температуры металлы сгорают, образуя оксиды:  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ . При повышении температуры металлы взаимодействуют с хлором, образуя соли:  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ . В расплаве железо проявляет большое сродство к углероду, сере, кремнию, фосфору; медь и цинк – к сере.

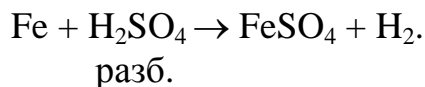
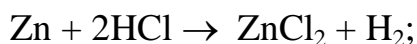
С водой при повышении температуры реагируют только железо и цинк:



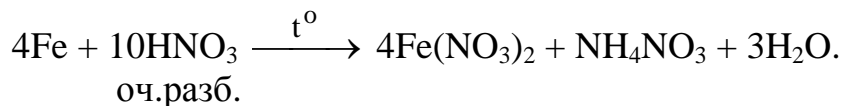
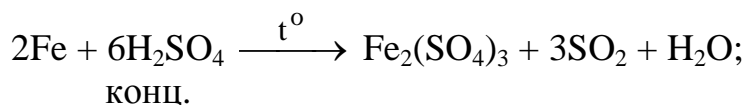
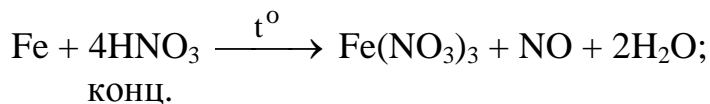
Если в воде содержатся растворенный кислород и диоксид углерода, медь окисляется:



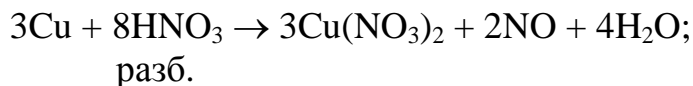
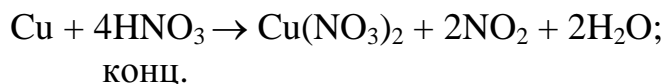
С кислотами типа соляной и разбавленной серной реагируют железо и цинк с выделением водорода:



В  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) железо пассивируется в обычных условиях, но при нагревании растворяется:

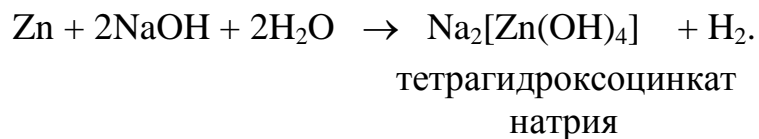


Медь растворяется при обычных условиях в азотной и серной концентрированной кислотах:



Реагируя с азотной и серной концентрированной кислотой, цинк восстанавливает азотную концентрированную кислоту до  $\text{NO}$ , разбавленную азотную – до  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ион  $\text{SO}_4^{2-}$  может быть восстановлен до  $\text{SO}_2$  (при обычной температуре), до  $\text{S}$  (при слабом нагревании) и до  $\text{H}_2\text{S}$  (при кипячении раствора).

Цинк реагирует с водным раствором щелочи:



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятые из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклянная посуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратит внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

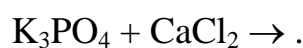
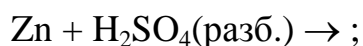
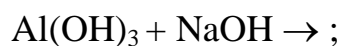
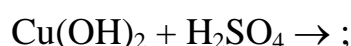
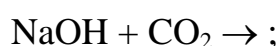
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

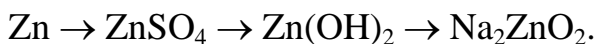
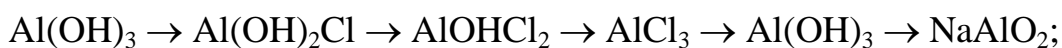
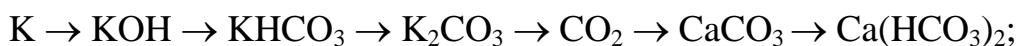
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A(\text{атомная масса})}{B(\text{валентность})}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M(\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M(\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M(\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов Me;

$B$  – валентность Me.

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

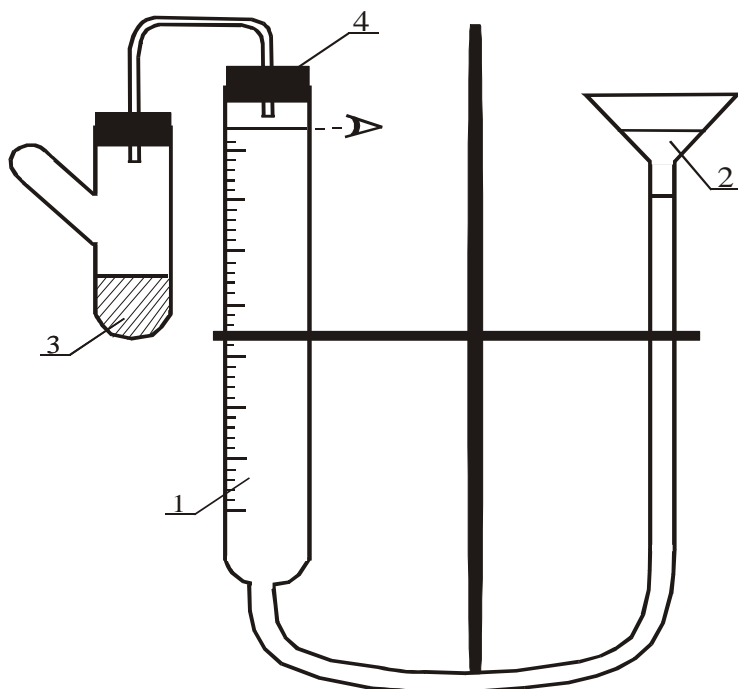


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### 4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{PV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$P$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

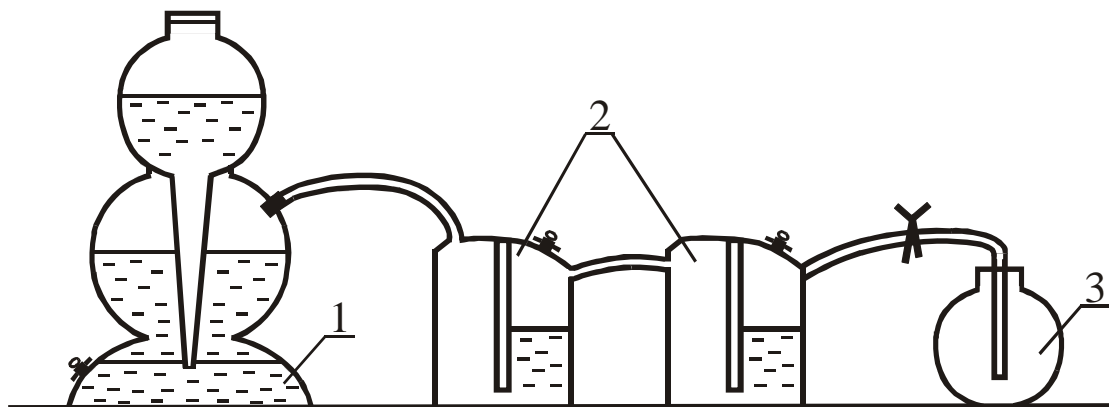


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при  $21^\circ\text{C}$  и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При  $27^\circ\text{C}$  и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при  $39^\circ\text{C}$  и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при  $27^\circ\text{C}$  кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу  $1 \text{ м}^3$  воздуха при  $17^\circ\text{C}$  и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

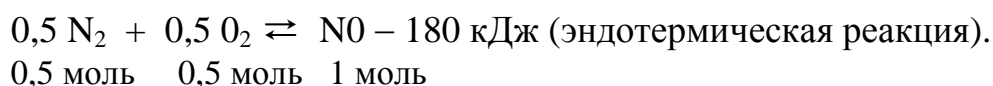
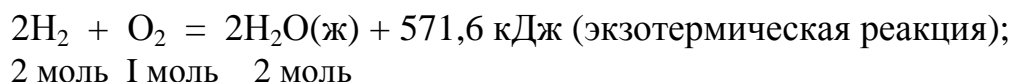
**Цель работы:** ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

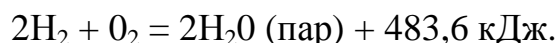
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термохимии рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

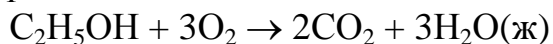
$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(пар)}}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр. исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0)$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

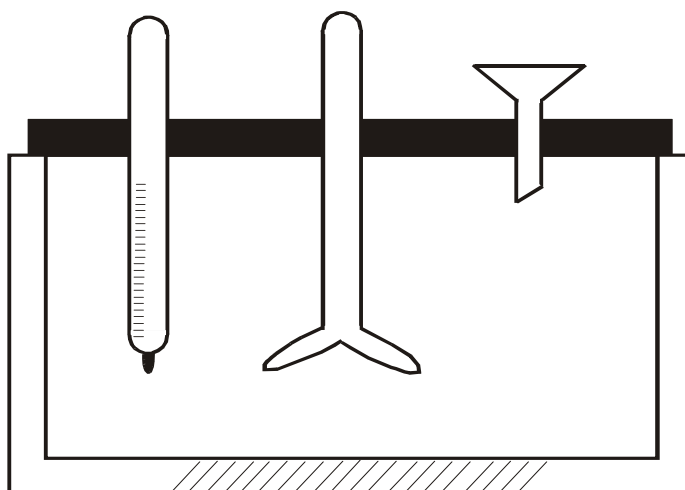


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

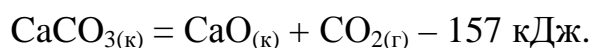
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

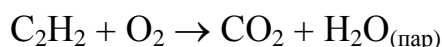
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



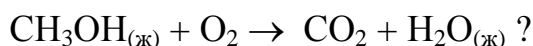
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



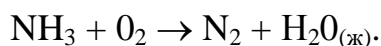
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

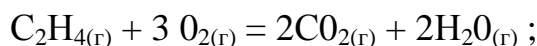


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

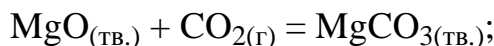
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж / моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

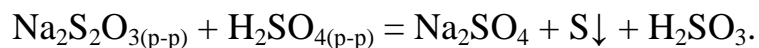
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### 6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

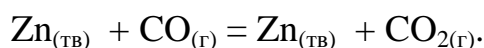
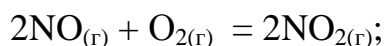
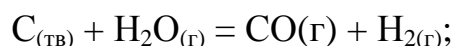
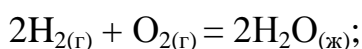
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

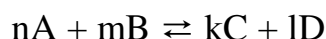
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

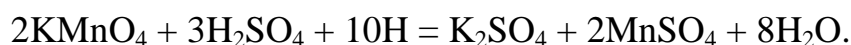
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

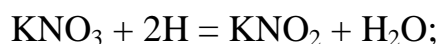
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



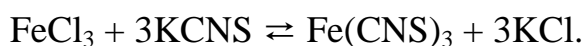
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

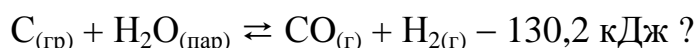
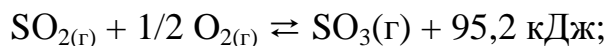
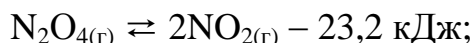


### 7.3. Содержание отчета

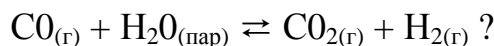
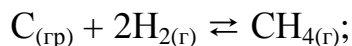
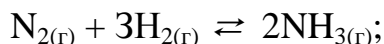
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C\%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  – число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  – число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса раствора X, г	Соль Y	Процентная концентрация C, %	Количество, г	Нормальность раствора C <sub>н</sub> , моль/л		
				растворенного вещества			растворителя
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/мл, то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить X мл раствора кислоты У, нормальность которой  $C_{\text{н}}$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления X мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_{\text{н}}$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема X и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация С <sub>н</sub> , моль/л	ρ, мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $\text{AlCl}_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора КСІ при 40 °С (313 К) взято 50 г воды и 20 г КСІ. Какова растворимость КСІ в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Найти массу кристаллов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### 9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

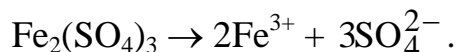
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

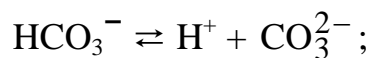
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



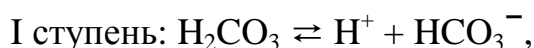
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

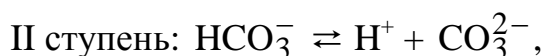


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

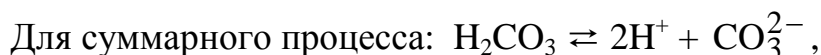
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



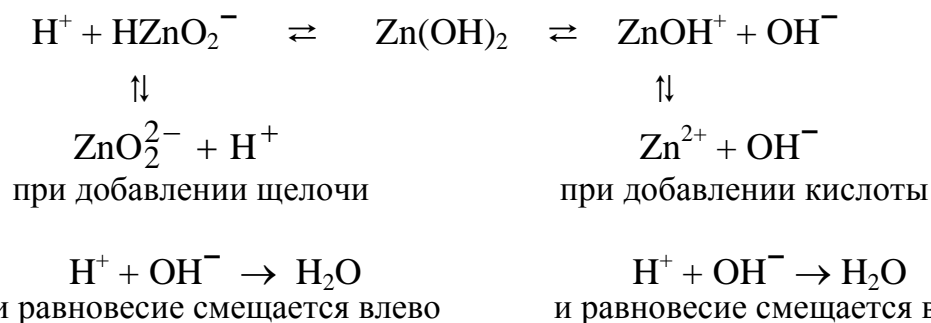
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



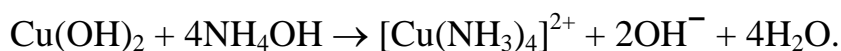
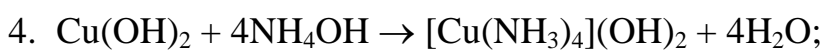
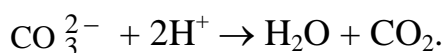
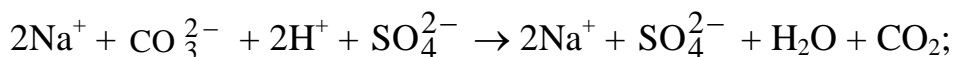
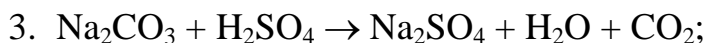
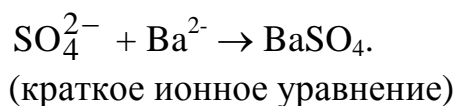
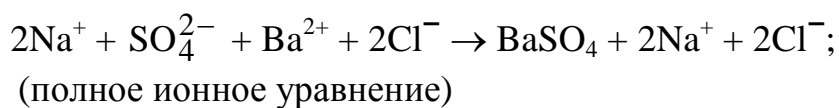
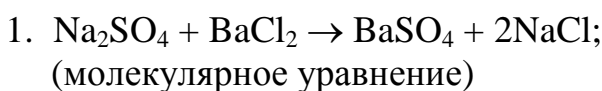
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

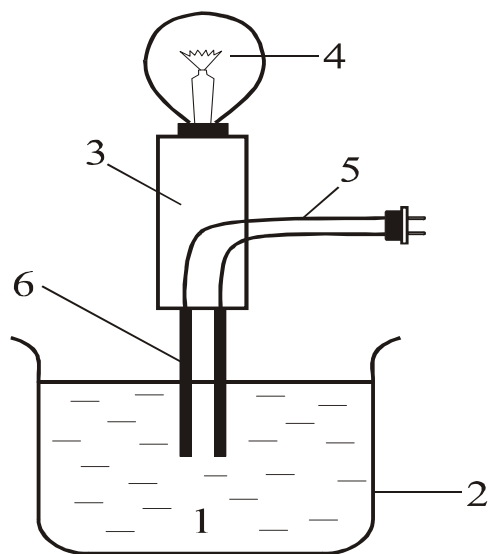


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не загорается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить загорание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### **9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот**

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### **9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита**

**Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

**Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### **9.2.5. Ионообменные реакции**

**Образование слабого электролита.** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

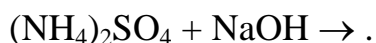
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

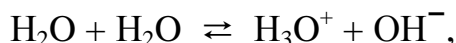
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

Индикатор	Среда (цвет и интервал рН)		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метилоранж	Оранжевый ( $4 > \text{pH} > 3,1$ ) Красный ( $\text{pH} < 3,1$ )	Желтый	Желтый
Лакмус	Красный ( $\text{pH} < 5$ )	Фиолетовый ( $8 > \text{pH} > 5$ )	Синий ( $\text{pH} > 8$ )
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-розовый ( $\text{pH} > 8$ ) Малиновый ( $\text{pH} > 9,8$ )

Часто пользуются индикаторной бумагой, на которую наносят индикатор. Универсальная индикаторная бумага может менять цвет в широком интервале рН, например, от  $\text{pH} = 1$  до  $\text{pH} = 14$ .

Второй способ – это определение рН с помощью прибора, он характеризуется высокой точностью. В лабораториях используют приборы рН-340, рН-262, ЭВ-74 и др.

Датчиком величины рН раствора (индикаторным электродом) служит стеклянный электрод, мембранная ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Внутри стеклянного электрода находится контактный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем хлорида серебра, опущенная в стандартный 0,1 М раствор HCl.

Разность потенциалов, возникающая на стеклянной мембране, является функцией разности концентрации ионов водорода в стандартном и исследуемом растворе. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом стандартного хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения (рис.5).

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель, с которыми связан датчик ДЛ-02, размещены в металлическом корпусе. Все ручки управления выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлен милливольтметр со шкалой  $\text{pH} = 1-14$ . Предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации измерения характеристик электродной системы при измерении температуры раствора. Настраивают рН-метр по буферным растворам.

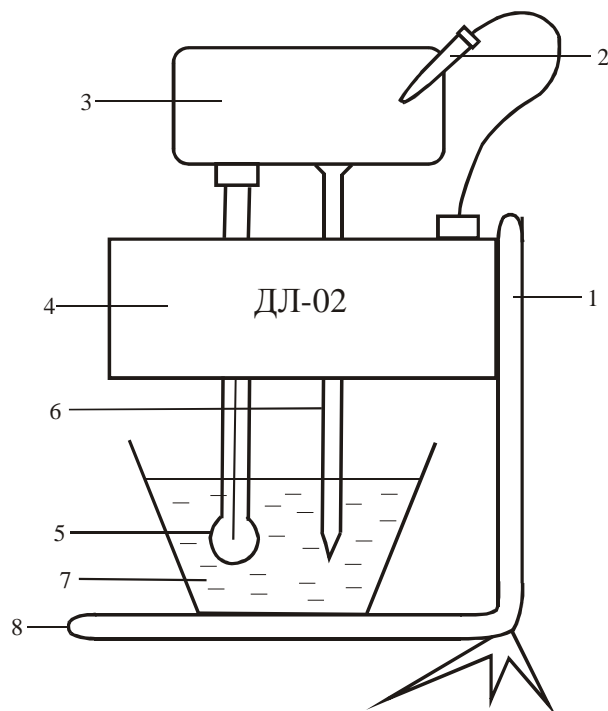


Рис. 5. Датчик ДЛ-02:

- 1 – штанга с треногой; 2 – стандартный хлорсеребряный электрод;  
 3 – бачок с насыщенным раствором КСl; 4 – защитные экраны;  
 5 – стеклянный электрод; 6 – электролитический ключ;  
 7 – стаканчик с исследуемым раствором; 8 – столик

### 10.1.3. Гидролиз солей

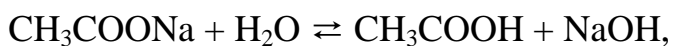
Гидролизом солей называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию малодиссоциируемых веществ.

В результате гидролиза солей меняется концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , поэтому растворы многих солей показывают кислую или щелочную реакцию среды.

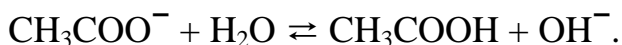
По отношению к гидролизу различают несколько типов солей:

1) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (протекает частично):

а) Анион слабой кислоты одновалентен:

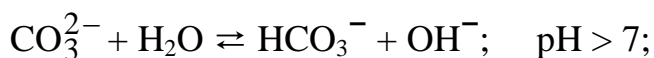
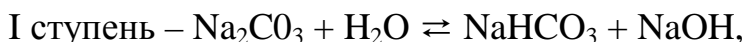


в ионном виде

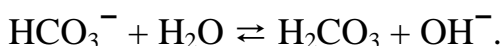
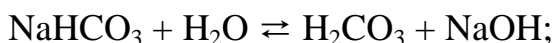


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

б) Анион слабой кислоты многовалентен, гидролиз протекает ступенчато:



II ступень обычно в нормальных условиях не протекает, она возможна в определенных условиях (нагревание, разбавление):

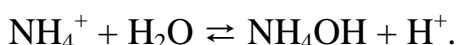
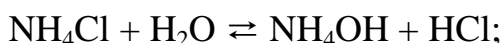


Количественной мерой гидролиза является константа гидролиза. Для первого типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}}}.$$

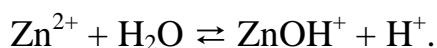
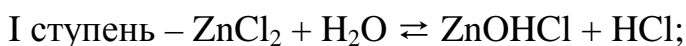
2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

а) Катион слабого основания одновалентен:

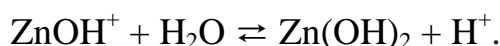


В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ , среда кислая.

б) Катион слабого основания многовалентен, гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по I ступени:



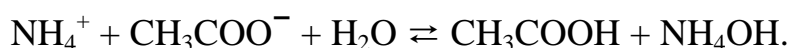
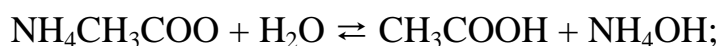
При определенных условиях (повышение температуры, разбавленные растворы) гидролиз может частично идти и по II ступени:



Для второго типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.осн}}}.$$

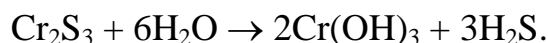
3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, протекает в значительной степени:



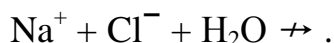
pH раствора близок к 7 и зависит от силы кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}} K_{\text{сл.осн}}}.$$

Иногда в случае образования осадка и газа гидролиз протекает до полного разложения соли, например:



4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, например:



Так как в продуктах реакции нет слабого электролита, то равновесие полностью смещено влево, т.е. гидролиз не происходит, раствор нейтрален, pH = 7.

## ***10.2. Экспериментальная часть***

### ***10.2.1. Приборы и реактивы***

Химические стаканы вместимостью 50 мл; pH-метр;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,1н),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (0,1 н),  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).



### ***10.2.2. Окраска индикаторов в различных средах***

Налить в шесть пробирок по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить в две из них раствор лакмуса, в две другие – метилоранж, в две последние – фенолфталеин (по несколько капель). Записать окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавить в пробирки с разными индикаторами по несколько капель щёлочи, в другие три пробирки – по несколько капель раствора соляной кислоты. Записать результаты в виде табл.7.

### ***10.2.3. Гидролиз солей. Определение рН среды с помощью рН-метра***

Вначале подготовить рН-метр к работе:

1. Подключить рН-метр в сеть 220 В с помощью сетевого шнура, включить прибор, повернуть ручку "Сеть" по часовой стрелке, при этом загорается контрольная лампочка. Прибору дать прогреться в течение 30 мин.

2. Ручку "Температура раствора" установить на значение температуры исследуемого раствора. Переключатель "Размах" зафиксирован в положении "15 рН".

3. Проверку и настройку рН-метра провести по одному из стандартных буферных растворов (например, с рН = 1,68; 3,56; 4,06; 6,86; 9,22). Применять буферный раствор, рН которого находится в том же диапазоне измерения, что и рН исследуемого раствора. Перед каждым погружением в стандартный или исследуемый раствор электроды тщательно промыть дистиллированной водой и чрезвычайно осторожно удалить избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. В стакан налить стандартный буферный раствор с соответствующим значением рН и опустить в него электроды.

4. Переключатель "Пределы измерения" установить на соответствующий диапазон измерения (например, в положение 1-2 рН, если буферный раствор имеет рН = 1,68 и т.д.). Переключатель "Размах" перевести в положение "ЗрН". Ручкой потенциометра "Еи" установить стрелку прибора на

деление шкалы, отвечающее значению рН стандартного раствора. Переключатель "Размах" установить снова в положение "15рН".

5. Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам: 4,06 – на диапазоне 2-5 рН; 6,88 – на диапазоне 5-8 рН; 9,22 – на диапазоне 8-11 рН. Проверить показания прибора по буферным растворам 1,66 и 9,22 рН на диапазоне 1-14 рН.

6. Для измерения рН исследуемого раствора поместить электроды в стакан, отметить показания стрелки по нижней шкале и после установления переключателей "Пределы измерений" и "Размах" на соответствующих диапазонах рН провести отсчет по верхней шкале прибора.

7. По окончании работы выключить прибор и отключить его от сети. Электроды промыть  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и оставить в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ . В пять стаканов налить по 10-15 мл: в первый стакан –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н), во второй –  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (1 н), в третий –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н), в четвертый –  $\text{ZnCl}_2$  (1 н), в пятый –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).

Измерить значения рН этих растворов с помощью рН-метра. Какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу? Составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.4. Взаимное усиление гидролиза солей***

К 5-6 каплям сульфата алюминия прибавить такой же объем карбоната натрия. Какой газ выделился и какой образовался осадок? Написать уравнение совместного гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.5. Влияние температуры на гидролиз***

К раствору ацетата натрия прилить 1-2 капли фенолфталеина. Заметить интенсивность окраски индикатора. Нагреть пробирку с раствором до кипения. Как изменилась интенсивность окраски индикатора? Объяснить полученный результат. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.3. Содержание отчета**

1. Название лабораторной работы.
2. Ее цель.
3. Отчет по опыту 10.2.2 представить в виде табл.7. Отчет по опыту 10.2.3 должен описывать устройство, принцип и порядок работы рН-метра, данные по рН различных солей представить в виде таблицы, составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  которого равна 10 моль/л ?
2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 6,3 ?
3. Определить рН растворов сильных электролитов:
  - а) 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha = 0,92$ );
  - б) 0,01 М раствора  $\text{KOH}$  ( $\alpha = 0,93$ ).
4. Определить рН 0,6 М раствора  $\text{HCl}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ).
5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Указать характер среды водных растворов этих солей.
6. Рассчитать константу гидролиза и рН водных растворов следующих солей:
  - а) 0,2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
  - б) 0,05 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## 11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с особенностями окислительно-восстановительных реакций, с важнейшими окислителями и восстановителями, приобрести навыки расстановки коэффициентов двумя методами.

#### *11.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР). Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который определяется числом общих электронных пар, смещенных от одного элемента (знак «плюс») к другому (знак «минус»). Если электронные пары не смещены, степень окисления равна нулю.

Процесс отдачи электронов в химическом процессе, приводящий к повышению степени окисления элемента, называется окислением, а элемент, теряющий электроны, – восстановителем. В роли восстановителей могут выступать нейтральные атомы металлов (K, Na, Al, Mg, Zn и др.), элементарные отрицательные ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  и др.), а также сложные анионы, молекулы, катионы металлов, в которых элемент проявляет одну из низких степеней окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.п.).

Процесс принятия электронов, приводящий к понижению степени окисления элемента, называется восстановлением, а элемент, принимающий электроны, – окислителем. В роли окислителя выступают простые вещества, образованные неметаллами ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , S и др.); катионы металлов, проявляющие одну из высоких степеней окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$  и др.), а также сложные анионы, содержащие элемент с максимальной степенью окисления ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  и т.п.).

Для расстановки коэффициентов в ОВР необходимо помнить основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

- 1) без процесса окисления невозможен процесс восстановления;
- 2) количество потерянных электронов должно быть равно количеству принятых;
- 3) количество одноименных атомов в левой части уравнения должно быть равно количеству таких же атомов в правой части этого уравнения .

Существует два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций ).

Последовательность решения ОВР методом электронного баланса такая.

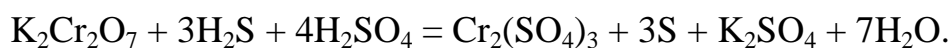
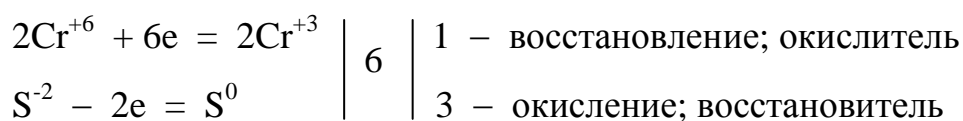
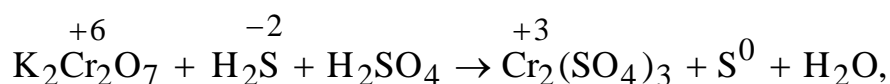
1. Определение степени окисления всех элементов в левой и правой частях схемы реакции и выявление элементов, изменивших степень окисления.

2. Составление схемы перехода электронов, нахождение окислителя и восстановителя.

3. Подобрать множители так, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым.

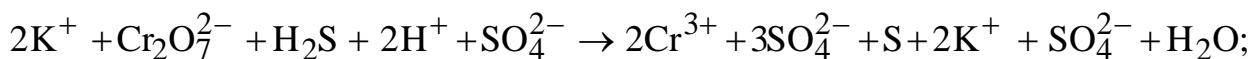
4. Расстановка коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления, затем – перед элементами, не изменившими степени окисления: катионами металлов, анионами кислотных остатков, атомами водорода. Проверка правильности решения – по числу атомов кислорода.

Например:

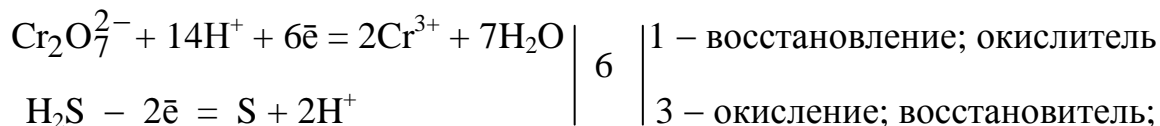


Особенности электронно-ионного уравнения заключаются в том, что подбор коэффициентов производится на основании составления полуреакций процесса окисления и восстановления. Для этого составляются:

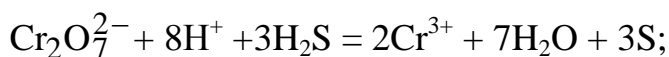
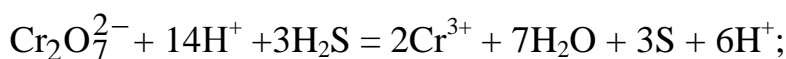
1) ионное уравнение реакции с учетом силы электролита и растворимости веществ:



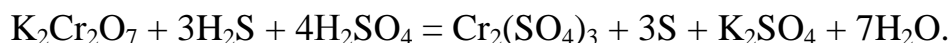
2) полуреакции:



3) ионное уравнение с коэффициентами:



4) полное молекулярное уравнение:



Для составления полуреакций необходимо знать правила стяжения:

1. В кислой среде недостаток кислорода компенсируется молекулами воды; в противоположной стороне ставятся катионы водорода.

2. В щелочной среде недостаток кислорода восполняется ионами  $\text{OH}^-$ , в противоположной стороне записывается вода.

3. В нейтральной среде:

а) если кислорода меньше слева, то применяется правило кислой среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{H}^+$ );

б) если кислорода меньше справа, то применяется правило щелочной среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{OH}^-$ ).

## **11.2. Экспериментальная часть**

### **11.2.1. Приборы и реактивы**

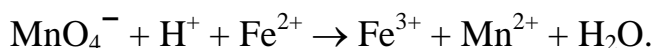
0,5 н растворы веществ:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ ; 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 н  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

### **11.2.2. Окисление ионов $\text{Cr}^{3+}$ перекисью водорода**

В пробирку налить 2-4 капли раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , прибавлять раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока выпавший первоначально осадок не растворится. К полученному хромиту в щелочной среде добавить несколько капель раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагреть до изменения окраски. Составить схему реакции и уравнять одним из методов. Сделать вывод о влиянии степени окисления на функцию восстановителя.

### **11.2.3. Окисление ионов $\text{Fe}^{2+}$ ионами $\text{MnO}_4^-$ в кислой среде**

В пробирку налить 5-6 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и столько же раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем по каплям прилить раствор соли железа  $\text{FeSO}_4$  до полного обесцвечивания раствора. Реакция выражается схемой:



В обесцвеченный раствор добавить несколько капель раствора роданида калия  $\text{KCNS}$ . Появление кроваво-красной окраски, характерной для раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , доказывает, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окислились в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Составить полное уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

### **11.2.4. Окислительные свойства дихромата калия**

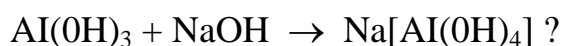
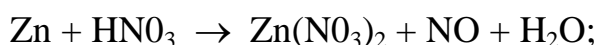
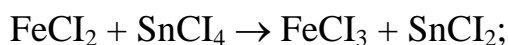
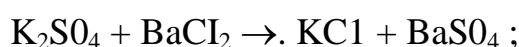
В четыре пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавить такой же объем раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). В первую пробирку прилить 4-5 капель раствора соли железа  $\text{FeSO}_4$ , во вторую – 4-5 капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в третью – 4-5 капель нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , в четвертую – 4-5 капель иодида калия  $\text{KI}$ .

### 11.3. Содержание отчета

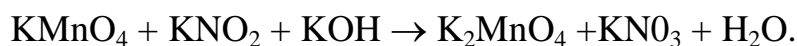
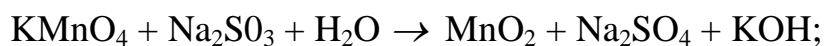
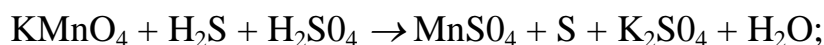
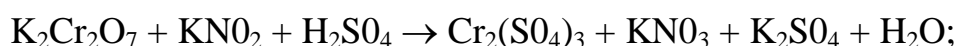
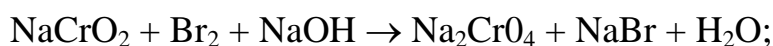
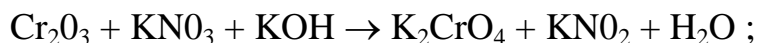
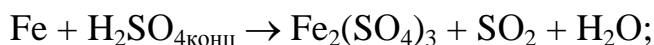
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 11.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

I. Какие из перечисленных реакций можно отнести к окислительно-восстановительным:



2. Уравнять следующие схемы химических реакций :



3. Рассчитать, сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с помощью 30 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$ .

4. Определить, какой объем 0,2 М раствора  $\text{I}_2$  можно восстановить 4 г  $\text{H}_2\text{S}$ .



## 12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Цель работы:** ознакомиться с работой гальванических элементов.

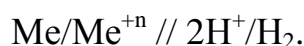
#### 12.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

При погружении металла в раствор на поверхности раздела возникает разность потенциалов за счет гидратации ионов металла и перехода их в раствор:

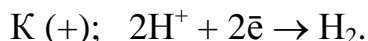
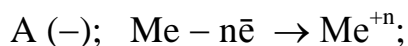


Разность потенциалов возникающего двойного электрического слоя называется электродным потенциалом, а после установления равновесия – равновесным электродным потенциалом. Его величина зависит от восстановительной активности металла, энтальпии гидратации, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Определить величину электродного потенциала металла прямым измерением невозможно. Поэтому используют компенсационный метод измерения. Для этого составляют гальванический элемент из исследуемого металла, погруженного в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормального водородного электрода.

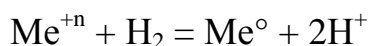
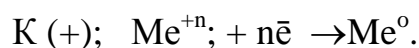
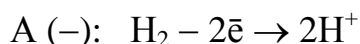
Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в энергию электрическую, называется гальваническим элементом. Электродный потенциал нормального водородного электрода принимается за нуль. Разность потенциалов гальванического элемента, у которого один полуэлемент – стандартный водородный электрод, а другой – металл в растворе своей соли, принимается за стандартный электродный потенциал металла ( $E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ). Схема гальванического элемента изображается так:



Если металл активный, то он выполняет роль анода, а водородный электрод – роль катода:



Стандартный электродный потенциал такого металла принимается со знаком "минус", а для металла, выполняющего роль катода, – со знаком "плюс".



Располагая металлы по возрастанию их стандартных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжения металлов:

Li/Li <sup>+</sup>	K/K <sup>+</sup>	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Na/Na <sup>+</sup>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>
-3,02	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,05	-0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	
-0,44	-0,25	-0,13	-0,126	0	+0,34	+0,8	

Чем более отрицательный потенциал, тем сильнее восстановительные свойства металлов. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем более сильными окислителями являются ионы металла.

При работе гальванических элементов роль анода выполняет металл, расположенный в ряду напряжений левее, а катода – правее. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – потенциал металла, помещенного в раствор своей соли, В;

E<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – число электронов, участвующих в данной электродной полуреакции;

C – концентрация ионов металла, моль/л.

ЭДС гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} .$$

## **12.2. Экспериментальная часть**

### **12.2.1. Приборы и реактивы**

Два батарейных стакана вместимостью по 200 мл, медная и цинковая пластины, U-образная трубка, заполненная раствором KCl с агар-агаром, потенциометр Р-307, нормальный элемент Вестона, растворы  $\text{CuSO}_4$  (1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (1 М),  $\text{CuSO}_4$  (0,1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (0,1 М).

### **12.2.2. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля**

1. Собрать гальванический элемент по схеме (рис.6):



Для этого сосуды промыть дистиллированной водой и наполнить до метки: один сосуд – 1 М раствором  $\text{ZnSO}_4$ , другой – 1 М раствором  $\text{CuSO}_4$ . Вставить в раствор  $\text{ZnSO}_4$  цинковый электрод, а в раствор  $\text{CuSO}_4$  -медный, растворы соединить электролитическим мостиком.

2.К зажимам 1 ( $X_1$ ) или 2 ( $X_2$ ) подключить электроды исследуемого элемента, соблюдая полярность .

3. Переключатель 21 установить в положение  $X_1$  или  $X_2$  в зависимости от того, к каким зажимам подключены электроды исследуемого элемента.

4. Включить дополнительное сопротивление нажатием кнопки 18 и последовательным вращением ручек 6, 7, 8, 9, 10, 11 декадных переключателей произвести грубое уравнивание (компенсирование) ЭДС исследуемого элемента до установления стрелки гальванометра в нулевое положение.

5. Выключают кнопку 18 и включают кнопку 19, последовательным вращением указанных выше ручек декадных переключателей производят точное уравнивание ЭДС исследуемого элемента.

6. Значение ЭДС исследуемого элемента отсчитывают по цифрам в окошках 12-17. Для этого цифровые значения в окошках умножают на множитель, стоящий у окошка, и полученные данные суммируют.

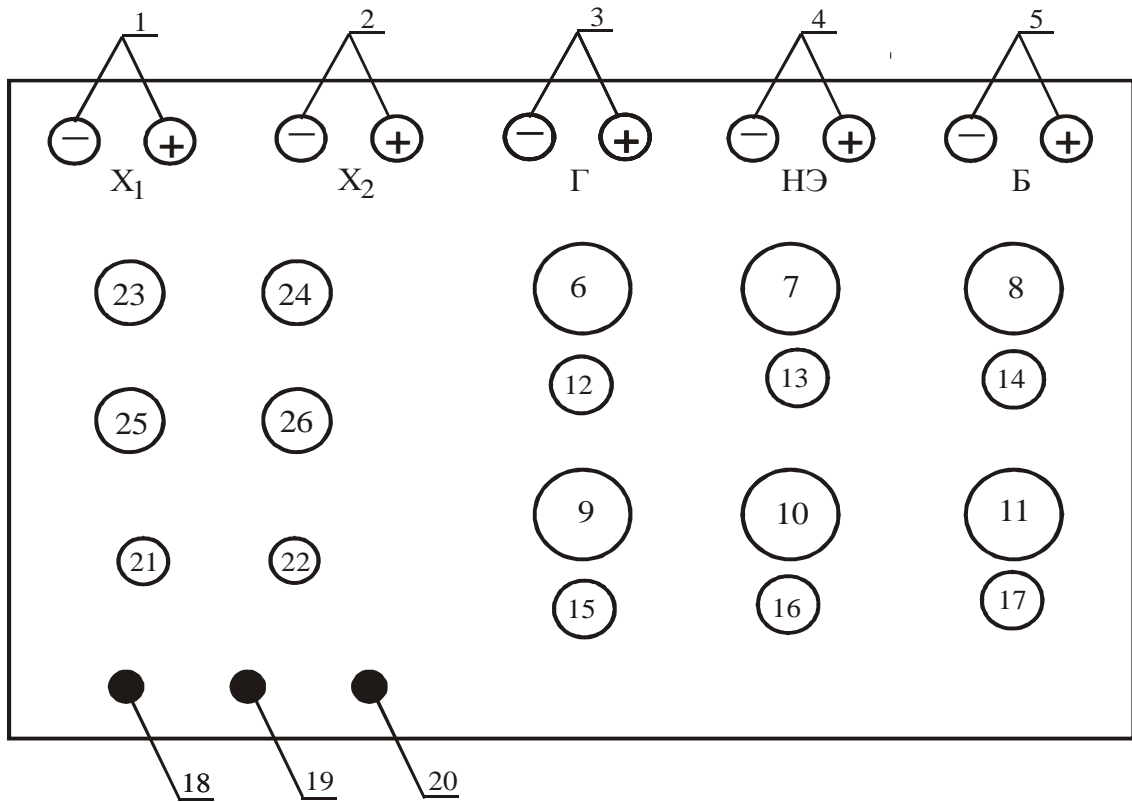


Рис. 6. Панель потенциометра Р-307:

1 и 2 – зажимы исследуемого гальванического элемента ( $X_1$  и  $X_2$ ); 3 – зажимы гальванометра; 4 – зажимы нормального элемента (НЭ); 5 – зажимы батарей (Б); 6-11 – ручки декадных переключателей; 12-17 – числовые значения ЭДС для шести декадных сопротивлений; 18 – кнопка для включения дополнительного сопротивления; 19 – кнопка для включения декадных сопротивлений; 20 – кнопка для успокоения колебания стрелки гальванометра; 21 – ручка переключателя для включения нормального элемента и исследуемого элемента; 22 – ручка переключателя для установки числового значения ЭДС нормального элемента при заданной температуре; 23 и 24 – ручки для грубой настройки потенциометра по рабочему току; 25 и 26 – ручки для точной настройки потенциометра по рабочему току

Результаты измерения заносят в табл.8.

Таблица 8

Элемент	ЭДС элемента, В		Ошибка	
	$E_{\text{экс}}$	$E_{\text{теор}}$	абсолютная	относительная
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1 М)//CuSO <sub>4</sub> (1 М)/Cu				
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (0,1 М)//CuSO <sub>4</sub> (0,1 М)/Cu				

7. Из сосуда выливают 1 М раствор ZnSO<sub>4</sub> и 1 М раствор CuSO<sub>4</sub>, электроды промывают дистиллированной водой, а затем сосуда заполняют до метки 0,1 М растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. ЭДС элемента измеряют компенсационным методом.

### **Обработка результатов**

1. Вычислить теоретическое значение ЭДС элементов, приведенных в таблице, по уравнению Нернста.

2. Вычислить абсолютную ошибку по формуле  $\Delta E = E_{\text{экс}} - E_{\text{теор}}$ .

3. Рассчитать относительную ошибку ЭДС элемента по уравнению

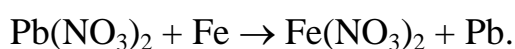
$$\% \Delta E = \frac{\Delta E \cdot 100}{E_{\text{теор}}}$$

### **12.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **12.4. Задачи для самостоятельного решения**

I. Написать схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит окислительно-восстановительная реакция:



2. При какой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала (ответ 0,3 моль/л)?

3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,236 В. Вычислить концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  (в молях на литр).

4. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, в котором  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л, а  $[Ni^{2+}] = 0,1$  моль/л.

5. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

6. При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (моль на литр) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода ?

7. Какой гальванический элемент называется концентрационным ? Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы  $AgNO_3$ .

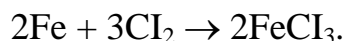
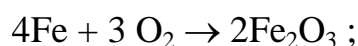
## 13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть механизм и условия протекания электрохимической коррозии, провести сравнение с химической коррозией.

### *13.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

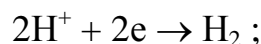
Коррозией называют разрушение металла под действием окружающей среды. Коррозия по механизму протекания делится на химическую и электрохимическую. Химическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролита-

ми. Почти все металлы при повышенной температуре реагируют с кислородом, галогенами, серой, сернистым газом. Примеры химической коррозии:

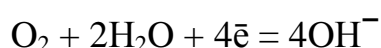


Большинство металлов, соприкасаясь с электролитом – водными растворами солей, кислот, оснований, способны проводить электрический ток. Так как в машиностроении применяются неоднородные металлы (сплавы), содержащие примеси, то создаются условия для работы гальванического элемента. В возникшей микрогальванопаре роль анода выполняет участок с более отрицательным электродным потенциалом, а катода – с более положительным потенциалом. Анодные участки гальванических пар подвергаются разрушению, а на катодных участках происходит восстановление окислителей – деполяризаторов. Наиболее часто встречаются два вида катодного процесса:

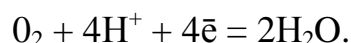
1) восстановление ионов водорода – коррозия с водородной деполяризацией:



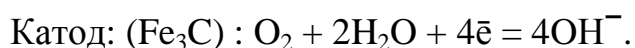
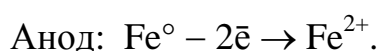
2) восстановление молекул кислорода в нейтральной, щелочной средах:



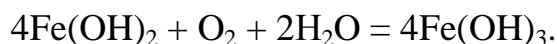
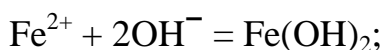
и в кислой среде:



Это коррозия с кислородной деполяризацией. Типичным случаем коррозии с поглощением кислорода может служить ржавление технического железа (чугунов) во влажном воздухе. Роль анода выполняет железо,  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44\text{В}$ , а катода – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , электродный потенциал которого более положителен.



Продуктом коррозии является гидроксид железа (II), постепенно окисляющийся до гидроксида железа (III):



Все применяемые способы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- 1) различные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- 2) обработка среды, в которой находится металл (ингибиторы);
- 3) электрохимические методы (протекторная, катодная защиты).

## ***13.2. Экспериментальная часть***

### ***13.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы: HCl (0,1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2н), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; металлы: Zn, Cu, Al, Fe, Sn.

### ***13.2.2. Влияние образования гальванической пары на коррозию металла***

1. Налить в пробирку немного 0,1н раствора соляной кислоты и погрузить в него кусочек цинка. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к цинку. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе проволочкой к цинку и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии. В каком случае процесс протекает интенсивнее?

2. Налить в пробирку немного 2н раствора серной кислоты и погрузить в него кусочек алюминия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к алюминию. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе про-



волочкой к алюминию и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии.

### ***13.2.3. Коррозия оцинкованного и луженого железа***

В две пробирки налить до половины объема дистиллированной воды и добавить по 5-6 капель 2н раствора серной кислоты и красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  (эта соль является чувствительным реактивом на присутствие в растворе ионов  $Fe^{2+}$ , с которыми образует интенсивное окрашенное соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – турнбулеву синь). В одну из пробирок опустить железную проволоку, соединенную с цинком, в другую – железную проволоку, соединенную с оловом. Наблюдать через некоторое время изменение окраски в одной из пробирок. Чем это объясняется? Почему в другой пробирке синее окрашивание не появляется? Составить уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

### ***13.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***13.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Чем отличается коррозия технического железа в кислой среде от коррозии его в нейтральной среде?
2. Какие металлы интенсивно разрушаются в щелочной среде?
3. Как протекает коррозия железа, покрытого никелем, в атмосфере при нарушении целостности покрытия?
4. В каком случае коррозия протекает интенсивнее: при контакте железа с никелем или с оловом, в нейтральной или кислой средах?

5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром ? Почему ? Составить уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии ?

6. Составить уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары «алюминий-железо». Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях ?

7. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии ?

8. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты стального корпуса судна: магний, алюминий, медь ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии ?

9. Как происходит атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия ? Составить уравнения анодного и катодного процессов.

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях ?

## **14. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13**

### **ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

**Цель работы:** рассмотреть процессы, протекающие при электролизе на металлических и инертных электродах.

#### **14.1. Краткие теоретические сведения [1; 2, с.293-304]**

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием внешнего источника постоянно-

го тока. Сущность процесса электролиза заключается в восстановлении на катоде и в окислении на аноде. Электроды, на которых происходит разряд ионов, могут быть нерастворимыми (графит, платина) и растворимыми (цинк, медь, никель).

Различают электролиз растворов и расплавов. Рассмотрим электролиз водного раствора соляной кислоты, осуществляемый в электролизере (рис.7).

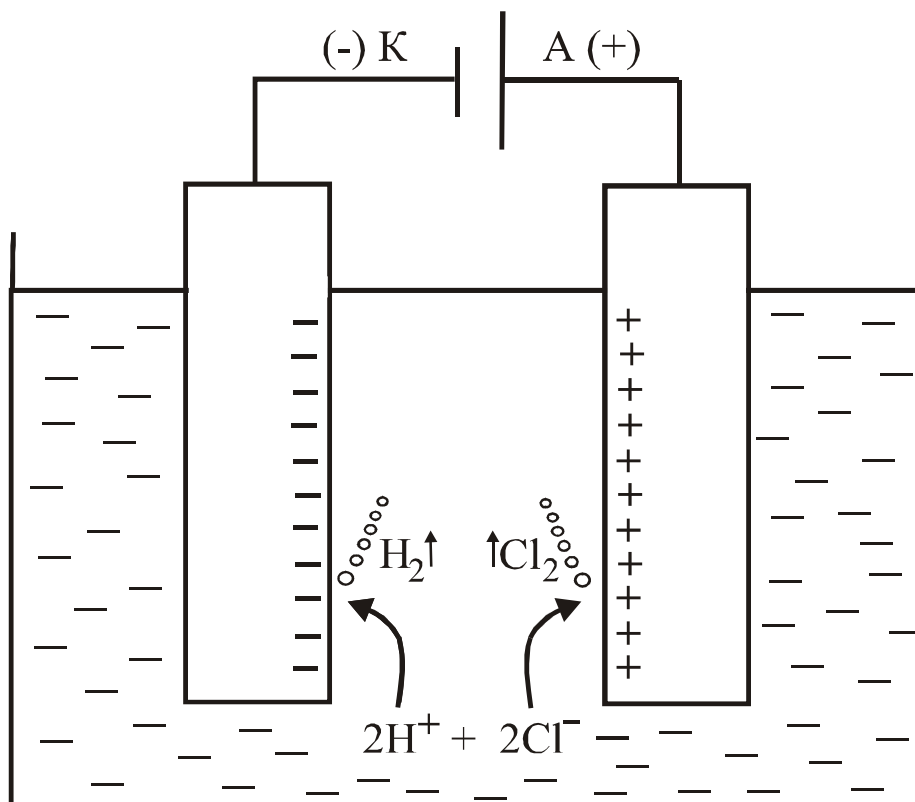
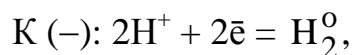
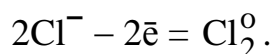


Рис.7. Электролизная ванна

Катионы водорода, образующиеся при диссоциации соляной кислоты ( $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются:



а ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , притягиваясь к аноду, отдают ему электроны и окисляются:



Разность потенциалов, равная по величине ЭДС возникшего гальванического элемента, которую необходимо приложить извне для того, чтобы начал протекать электролиз, называется напряжением разложения ( $E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$ ). Дополнительное напряжение, которое необходимо приложить для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением  $\eta$ . Последнее вызывается затрудненностью разрядки того или иного иона при данных условиях электролиза. Оно зависит от природы ионов, материала электрода, состояния поверхности электрода, состава электролита, температуры и других факторов:

$$\eta = E_{\text{разл}}^{\text{реальн}} - E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$$

При разрядке ионов металлов перенапряжение – очень малая величина. Значительных величин оно достигает при разрядке водорода и кислорода. Последовательность разрядки ионов при электролизе такова:

1. На катоде – в первую очередь восстанавливаются ионы с более положительным потенциалом разложения (в силу высоких значений перенапряжения выделения водорода становится возможным восстановление из водных растворов всех металлов, стоящих в ряду напряжений после алюминия).

2. На аноде – окисляются частицы, имеющие более отрицательный потенциал разложения, в такой последовательности:

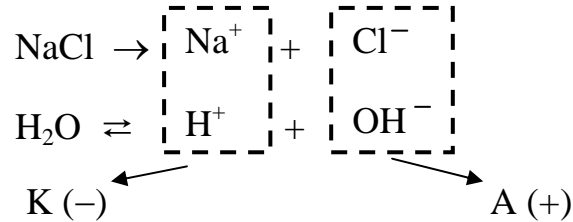
	$S^{2-}/S^0$ ;	$2I^-/I_2^0$	$2Br^-/Br_2^0$	$2Cl^-/Cl_2^0$	$2OH^-/O_2^0 + 4H^+$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	0,48	0,53	1,07	1,36	1,7

	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$2F^-/F_2^0$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	2,01	2,5	2,6	2,85

То есть из водного раствора могут окисляться на аноде только ионы бескислородных кислот, ионы кислородсодержащих кислот и ион фтора в

присутствии воды не окисляются. В случае растворимого анода окисляется материал анода.

Например, электролиз водного раствора NaCl (электроды нерастворимые, из графита) записывается так:



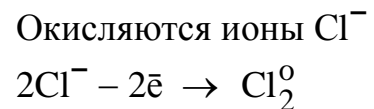
$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+}^{\circ} = -2,72 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}}^{\circ} = 1,36 \text{ В};$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{H}^+];$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,7 \text{ В}$$

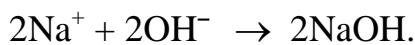
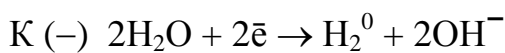
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} = 0,00 + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В};$$



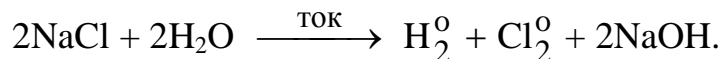
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} + \eta_{\text{H}_2}(\text{С});$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = -0,41 - 0,6 = -1,01 \text{ В}.$$

Восстанавливаются ионы водорода, но так как их мало, восстанавливается вода:



Итоговое уравнение электролиза –



Количество выделившегося на электроде вещества легко определяется на основании законов Фарадея. Математическое выражение законов Фарадея записывается в виде уравнения

$$m = \mathcal{E}_m \frac{I t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$\mathcal{E}_m$  - эквивалентная масса вещества, г/моль;

$I$  – сила тока, А;

$t$  - время электролиза, с;

$F$  – число Фарадея,

$$F = N_A \bar{e} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

## **14.2. Экспериментальная часть**

### **14.2.1. Приборы и реактивы**

U-образная трубка (рис.8); два угольных электрода, один электрод медный; 0,5 М растворы  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

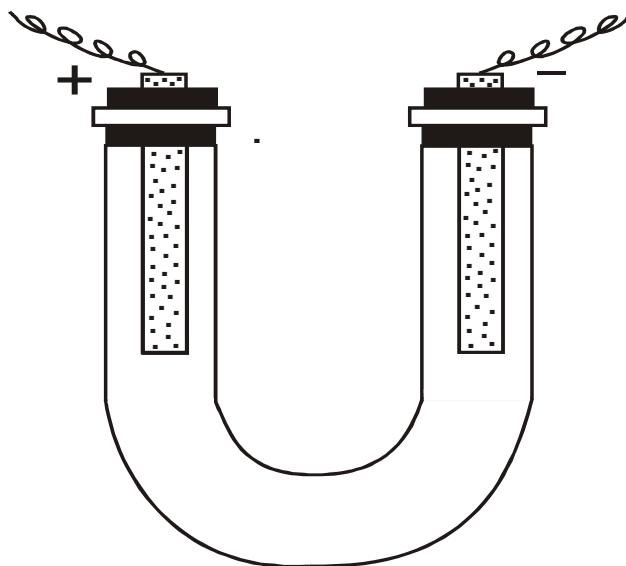


Рис.8. Прибор для электролиза (угольные электроды)

### **14.2.2. Электролиз раствора хлорида меди**

Налить в U-образную трубку раствор хлорида меди (II), вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Рассмотреть продукты электролиза. Как изменился катод? В колено трубки, где находится анод, прилить 2-3 капли раствора, содержащего крахмал и иодид калия. Что наблюдается? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. После опыта электроды тщательно вымыть.

### ***14.2.3. Электролиз раствора иодида калия***

Налить в U-образную трубку 0,5 М раствор KI, к которому прибавить 3-4 капли фенолфталеина. Вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Какой газ выделяется на катоде? От чего изменилась окраска фенолфталеина в катодном пространстве? В анодное пространство ввести 2-3 капли раствора крахмала. Как изменяется его окраска? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.2.4. Электролиз раствора сульфата натрия***

В U-образную трубку налить 0,5 М раствора сульфата натрия, к которому прибавлено 3-4 капли раствора нейтрального лакмуса. Погрузить в оба колена трубки угольные электроды, пропускать ток 5-10 мин. Наблюдать выделение пузырьков газа на электродах и изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемые изменения окраски индикатора. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Электроды промыть.

### ***14.2.5. Электролиз раствора серной кислоты с медным анодом***

В U-образную трубку налить 1 М раствор  $H_2SO_4$ , опустить в одно колено трубки угольный электрод, в другое – медный. Угольный электрод соединить с катодом, а медный – с анодом источника тока. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Наблюдать выделение газа на катоде. Почему в растворе электролита появляется голубая окраска? Что происходит с анодом? Какой металл начинает осаждаться на катоде через определенный промежуток времени? Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Рисунки приборов.

### ***14.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе водных растворов солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , если электроды угольные?
2. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , если: а) анод и катод – из угля; б) катод – из угля, анод – из меди?
3. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равны объемы газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде ?
4. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 40 мин, если сила тока равна 1,2 А ?
5. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор  $\text{AgNO}_3$  для выделения 0,27 г серебра ?
6. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за один час выделяет 0,55 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу металла.
7. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора  $\text{KOH}$  в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А ? Объем газа измерен при  $27^\circ\text{C}$  и  $1,0173 \cdot 10^5$  Па.
8. Составить уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ . Вычислить массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).



9. При электролизе растворов  $MgSO_4$  и  $ZnCl_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном катоде выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделилась на другом катоде, на анодах ?

10. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия ?

11. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $AgNO_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 40 мин? Составить уравнения процессов, происходящих на графитовом катоде и серебряном аноде.

12. При электролизе водного раствора  $Cr_2(SO_4)_3$  током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводился электролиз ?

## 15. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с методами получения и важнейшими свойствами комплексных соединений.

#### *15.1. Краткие теоретические сведения [1, с.582-606]*

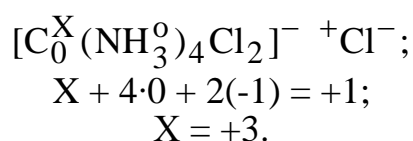
Комплексными называются соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Примерами могут служить: тетраамин меди (II) гидроксид  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , гексагидроксоалюминат натрия  $Na_3[Al(OH)_6]$ .

Центральный ион ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) называется комплексообразователем. Лучшие комплексообразователи – это ионы и атомы d-, f- и некоторых p-элементов.

Частицы, координирующиеся вокруг комплексообразователя, называются лигандами. Ими могут быть нейтральные молекулы (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO и др.); отрицательно заряженные ионы (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и частицы более сложного состава или сочетание отрицательно заряженных ионов и нейтральных молекул. В случае нейтральных лигандов комплекс является катионным: [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>, в случае отрицательных – анионным K<sub>2</sub><sup>+4</sup>[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Комплекс может быть нейтральным [Fe<sup>0</sup>(CO)<sub>5</sub>]<sup>0</sup>, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>0</sup>.

Число лигандов зависит от химической природы комплексообразователя и лигандов, соотношения радиусов центрального атома и лигандов, их зарядов и называется координационным числом (КЧ). Более часто встречаются КЧ=2, 4, 6 (соответственно с симметрией линейной, тетраэдрической, октаэдрической). Так, КЧ = 2 имеют Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>; КЧ=4 – Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>; КЧ=6 – Al<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и др.

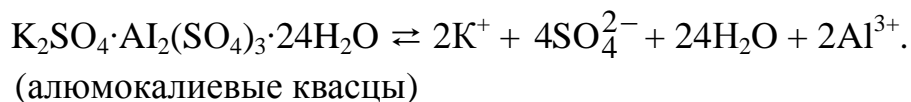
Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу. Частицы, не вошедшие в состав комплексного иона, составляют внешнюю сферу. Для определения заряда комплексообразователя необходимо определить заряд внешней сферы, затем установить заряд лигандов:



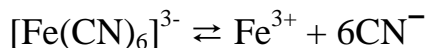
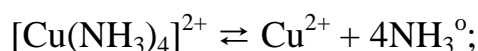
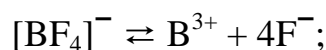
При растворении комплексного соединения в воде происходит диссоциация по месту ионной связи (сильный электролит, α > 30 %):



При диссоциации двойных солей в растворе обнаруживаются все составляющие ионы:



Однако комплексные ионы обладают различной степенью прочности. В зависимости от этого происходит диссоциация комплексного иона:



(по типу слабых электролитов, ступенчато).

Количественно диссоциация комплексного иона описывается константой нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3^0]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-14};$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-44}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион. В данном случае комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  более прочен, чем ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### ***15.2. Приборы и реактивы***

Растворы:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ (конц),  $\text{KI}$  (2н),  $\text{NaOH}$  (2н),  $\text{NH}_4\text{OH}$ (конц),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , изоамиловый спирт.

### ***15.3. Образование катионного комплекса***

Налить в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака в воде до полного растворения осадка вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Отметить цвет осадка и окраску полученного раствора. Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.4. Образование комплексного аниона**

Налить в пробирку несколько капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить немного раствора  $\text{KI}$ , к образовавшемуся осадку  $\text{HgI}_2$  добавить избыток иодида калия до полного растворения осадка вследствие образования комплексного аниона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Отметить изменение цвета. Написать молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.5. Электролитическая диссоциация комплексных соединений и двойных солей**

В одну пробирку внести 4-5 капель желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в другую – 4-5 капель раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В обе пробирки влить по 1-2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В какой из пробирок выпал черный осадок  $\text{FeS}$ ? Для проверки наличия в растворе двойной соли иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaOH}$  (2н) и нагреть на слабом пламени горелки. Поднести к отверстию пробирки (не касаясь ее краев) красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  проверить раствором хлорида бария. Появляется ли белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ? Написать уравнения электролитической диссоциации двойной и комплексной соли. Какой вывод можно сделать из этого опыта?

#### **15.6. Сравнение прочности комплексных ионов**

Налить в пробирку немного раствора  $\text{CoCl}_2$  и прибавить к нему несколько капель концентрированного раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Наблюдать появление синей окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .

Разбавляя понемногу раствор водой, заметить возвращение розовой окраски. Чем объясняется такое изменение цвета? Согласуется ли вывод со

значением константы нестойкости иона  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  ( $K_n = 2 \cdot 10^{-5}$ ) ? Прилить к раствору комплексной соли немного изоамилового спирта, энергично встряхнуть. Образуется синее кольцо над розовым раствором. Как объясняется наблюдаемое ? Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

### 15.7. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 15.8. Упражнения для самостоятельной работы

1. Определить степень окисления и координационное число комплекссообразователя в следующих комплексных соединениях:

- а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$  ;
- б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  ;
- в)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$  ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений:

- а)  $[\overset{+3}{\text{Bi}}\text{I}_4]$  ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$  ;
- б)  $[\overset{+2}{\text{Pd}}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Hg}}\text{Br}_4]$ ;
- в)  $[\overset{+3}{\text{Au}}\text{Cl}_4]$ ,  $[\overset{+}{\text{Ag}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .

3. Написать координационные формулы следующих соединений, комплекссообразователь которых имеет координационное число, равное шести:

- а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ ;  
 б)  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4(\text{NH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

4. Написать уравнения электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Написать выражение константы нестойкости для комплексных ионов:

- а)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ;  
 б)  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;  
 в)  $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

5. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CuSO}_4$ ;  
 б)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{FeSO}_4$ ;  
 в)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{AgNO}_3$ ,

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

6. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{CN}^-$  больше? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

7. Написать выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$ . Зная, что они соответственно равны  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , указать, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов  $\text{Ag}^+$ .

## 16. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** ознакомиться со свойствами типичных металлов.

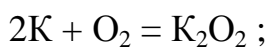
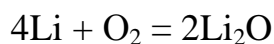
#### **16.1. Краткие теоретические сведения [1, с.530-542; 2, с.241-225]**

Металлы – это химические элементы, имеющие на внешнем энергетическом уровне небольшое количество электронов, а поэтому способные выступать в роли восстановителя. Металлами являются элементы s-, d-, f-семейств (кроме водорода и гелия), а также некоторые p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb).

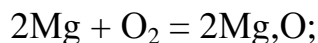
Химическая активность металла зависит от строения его атома и значения электродного потенциала металла, т.е. от положения его в ряду напряжения (см. лабораторную работу 11).

**Отношение металлов к кислороду воздуха и к другим окислителям.** По отношению к кислороду металлы можно разделить на четыре основные группы:

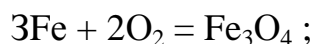
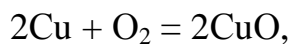
а) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха при обычных условиях и образующие оксиды и пероксиды (щелочные и щелочно-земельные металлы):



б) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха с образованием тонкой оксидной пленки, которая защищает металл от дальнейшего окисления (Mg, Al, Co, Ni, Cr, Zn):

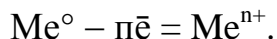


в) металлы, окисляющиеся только при нагревании (Fe, Cu, Hg и др):

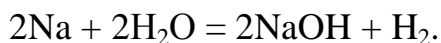


г) металлы, которые не окисляются кислородом воздуха (Ag, Au, Pt, Ir).

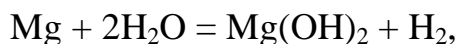
Металлы могут соединяться при определенных условиях с галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и другими простыми веществами. Во всех этих реакциях металл выступает в роли восстановителя:



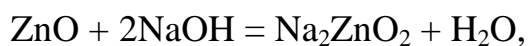
**Отношение металлов к воде.** Активные (щелочные и щелочно-земельные) металлы разлагают воду с выделением водорода и образованием щелочей при обычных температурах:



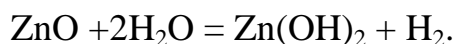
Менее активные металлы, защищенные оксидной пленкой, при обычных условиях практически не вытесняют водород в результате образования плохо растворимых гидроксидов. Взаимодействие возможно либо при нагревании:



либо при снятии оксидной пленки с помощью щелочи, если гидроксид амфотерен:



тогда



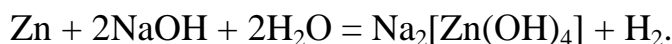
Полученный гидроксид растворяется в щелочи:



и не препятствует протеканию реакции металла с водой.

Металлы малоактивные, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Hg, Ag, Au), а также близко расположенные к водороду (Sn, Pb), не вытесняют его из воды.

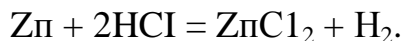
**Отношение металлов к водным растворам щелочей.** С растворами щелочей реагируют металлы, оксиды, гидроксиды которых носят амфотерный характер (Zn, Al, Sn и др.). Механизм взаимодействия практически был рассмотрен на примере растворения цинка. Итоговое уравнение имеет вид





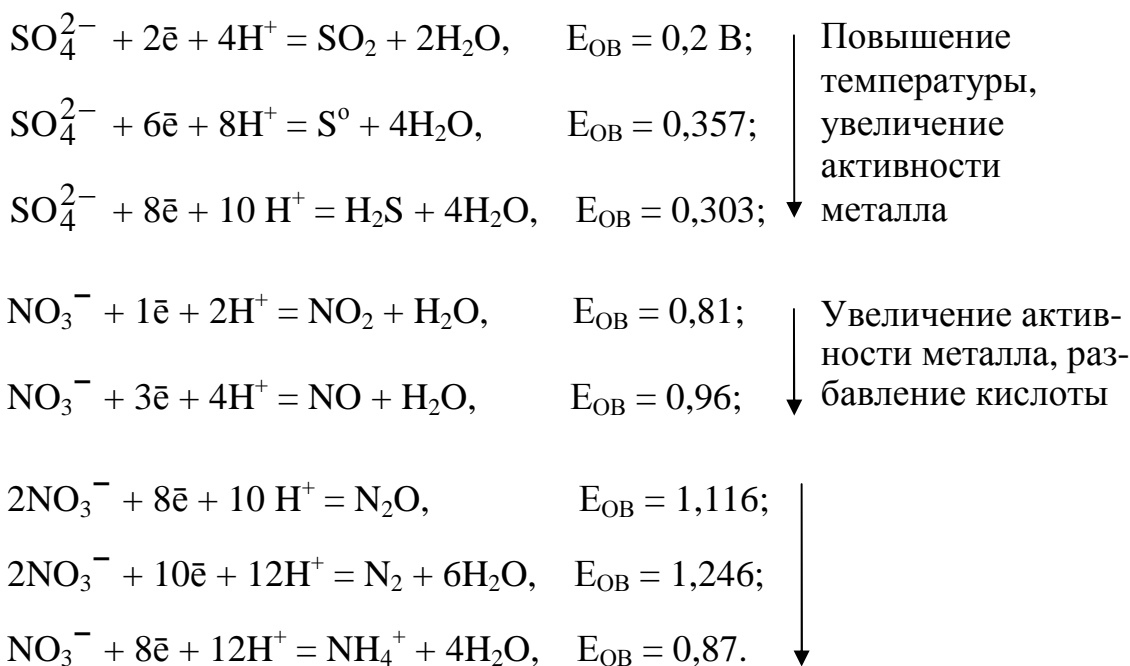
**Отношение металлов к кислотам.** Кислоты можно разделить на две группы по отношению к металлам:

1. Кислоты, в которых роль окислителя выполняют ионы водорода ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ), а поэтому реагируют они с выделением водорода только с металлами, стоящими в ряду напряжения левее водорода. Это растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленной и других кислот, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированной и  $\text{HNO}_3$  разбавленной и концентрированной:



2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная и  $\text{HNO}_3$  концентрированная и разбавленная, в которых роль окислителя выполняет ион кислотного остатка.

Продукты восстановления зависят от активности металлов, температуры, степени разбавления кислоты:



Такие металлы, как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ , пассивируются под действием холодных концентрированных серной и азотной кислот:

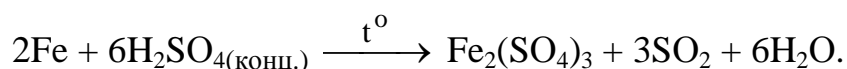


В результате образования оксидной пленки дальнейший процесс невозможен.

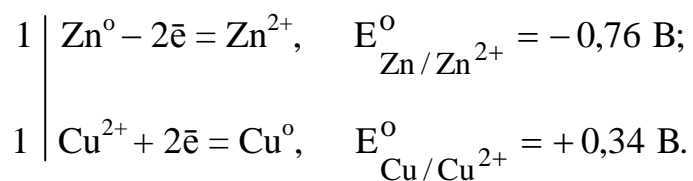
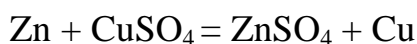
Такие металлы растворяются либо в кислотах средней концентрации:



либо при нагревании:



**Отношение металлов к растворам солей.** Металлы, стоящие левее в ряду напряжения, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей, так как первые имеют более отрицательное значение электродного потенциала:



## **16.2. Экспериментальная часть**

### **16.2.1. Приборы и реактивы**

Фарфоровая чашка, воронка, щипцы, пробирки, спиртовая горелка, держатели, металлический натрий, магний, алюминий, цинк, железо, медь (в гранулах, стружках или в порошке), фенолфталеин (спиртовый раствор), 2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированная, HNO<sub>3</sub> (ρ = 1,4), HNO<sub>3</sub> (1:1), 40%-й раствор NaOH, растворы CuSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### **16.2.2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха**

а) Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель, взять тигель щипцами и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Взять щипцами кусочек магниевой ленты и зажечь ее в пламени горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

### ***16.2.3. Действие воды на металлы***

В три пробирки налить по 1-2 мл воды и по 2-3 капли фенолфталеина. Поместить в первую пробирку кусочек натрия, осушенного от керосина, и накрыть воронкой, во вторую – порошок магния, в третью – порошок меди. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод об активности металлов.

### ***16.2.4. Действие кислот на металлы***

#### **1. Действие разбавленной серной и соляной кислот**

- а) В три пробирки поместить (порознь) кусочки цинка, алюминия и железа. Прилить по несколько капель разбавленной серной кислоты (2н). Объяснить разницу в скорости выделения водорода. Какой ион является окислителем?
- б) Повторить опыт, заменив серную кислоту раствором соляной кислоты. Какой ион является окислителем? Написать уравнения реакций.

#### **2. Действие концентрированной серной кислоты (работать под тягой!)**

- а) В пробирку поместить кусочек меди и прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, нагреть. Наблюдать выделение сернистого газа и образование голубого раствора соли меди. Написать уравнение реакции. Указать окислитель, восстановитель.
- б) В пробирку поместить кусочек цинка, прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, подогреть. Наблюдать желтый налет серы на стенках пробирки и выделение сернистого газа. Проверить, не выделяется ли сероводород, для чего взять полоску фильтровальной бумаги, смочить раствором соли свинца и опустить в пробирку, нагреть. Если бумага почернеет от образовавшегося на ней черного сульфида свинца, значит  $H_2S$  образовался. Написать уравнения реакций. Указать окислитель.

#### **3. Действие концентрированной и разбавленной азотной кислоты на металл (работать под тягой!)**

В две пробирки поместить по кусочку меди, прилить в первую пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты, во вторую – разбавленного раствора азотной кислоты и нагреть. Наблюдать выделение бурого газа (диоксид азота) в первой пробирке и выделение бесцветного газа (оксид азота), буреющего на воздухе, во второй пробирке. Написать уравнения реакций. Указать окислитель, восстановитель.

#### ***16.2.5. Действие растворов солей на металлы***

В три пробирки налить по несколько капель растворов солей сульфата меди, хлорида магния и нитрата свинца. Добавить в каждую пробирку по кусочку цинка. Отметить, где произошли изменения. Написать уравнения реакции. Сделать вывод, какие металлы могут вытеснять другие из растворов их солей.

#### ***16.2.6. Действие раствора щелочи на металлы***

В две пробирки налить по 10-15 капель 40%-го раствора щелочи NaOH, в одну всыпать немного цинковой пыли, в другую – порошок алюминия, слегка нагреть. Наблюдать выделение водорода. Написать уравнения реакций по стадиям.

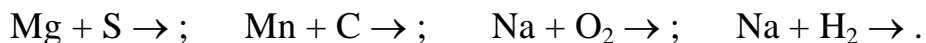
### ***16.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### ***16.4. Упражнения для самостоятельной работы***

I. Написать уравнения реакций окисления следующих металлов элементарными окислителями и указать условия их протекания:



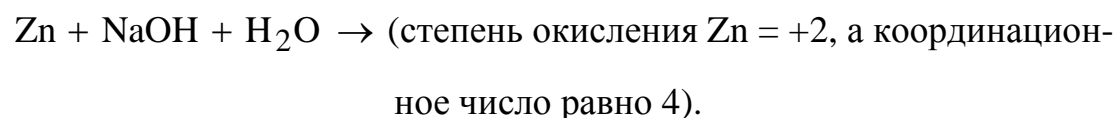
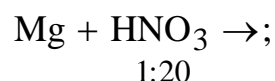
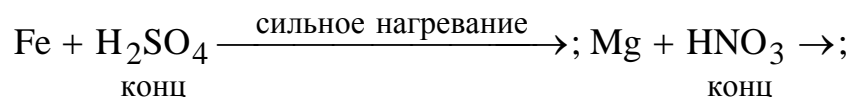
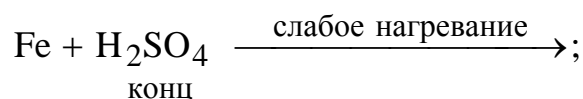
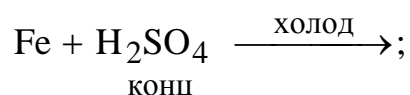


Дать названия полученным веществам.

2. Написать уравнения реакций взаимодействия следующих металлов с водой: Ca, Fe, Al. При каких условиях возможны реакции ?

3. Какие из перечисленных металлов могут вытеснить водород из иодистоводородной и разбавленной серной кислот: Mg, Mn, Ni, Cu, Ag ?  
Написать уравнения реакций. Указать окислитель и восстановитель.

4. Дописать следующие схемы химических реакций:



## 17. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16\*

### СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений металлов от степени окисления, проявляемой металлом, от положения металла в периодической системе.

---

\* Лабораторные работы 16-21 предназначены для студентов механических специальностей

### 17.1. Краткие теоретические сведения

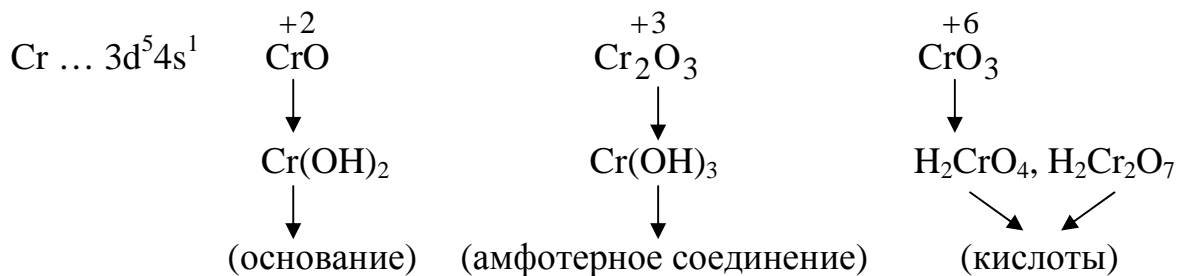
Характер оксидов и гидроксидов, образованных тем или иным металлом, зависит от строения его атома, положения в периодической системе. Чем меньше электронов на внешнем энергетическом уровне, чем больше радиус атома металла, тем выше восстановительная активность его, тем больше кислородные соединения металла проявляют основные свойства.

В одном периоде слева направо уменьшаются металлические свойства, ослабевают и основной характер оксидов и гидроксидов. Например, в III периоде:

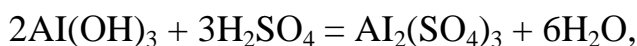


В подгруппах s- и p- металлов металлические свойства усиливаются сверху вниз. В том же направлении возрастают основные свойства кислородных соединений.

Металлы d-семейства проявляют, как правило, в своих соединениях переменную степень окисления. Соединения с минимальной степенью окисления имеют основные свойства, с промежуточной – амфотерные, а с максимальной – кислотные (явление вторичной периодичности). Например, элемент VI группы хром:

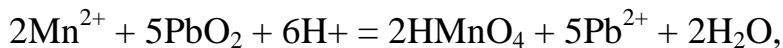
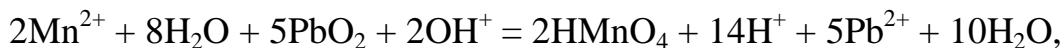
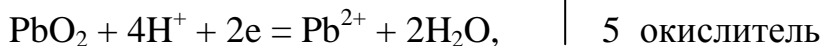
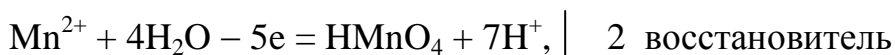
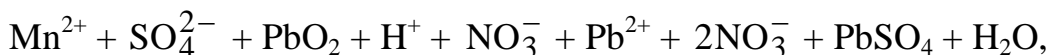


Основные оксиды и гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотные – со щелочами, а амфотерные проявляют двойственные свойства:

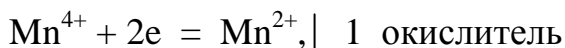
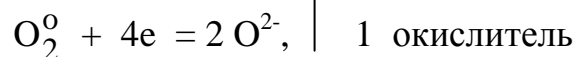
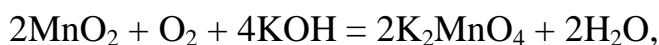


Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов также зависят от степени окисления. Как правило, соединения с минимальной степенью окисления проявляют восстановительные свойства, с максимальной – окислительные, а с промежуточной – двойственные. Например, марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7:

а) минимальная степень окисления

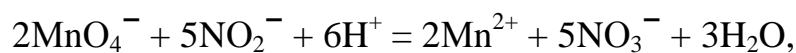
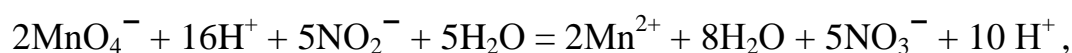
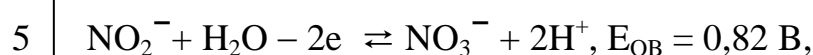
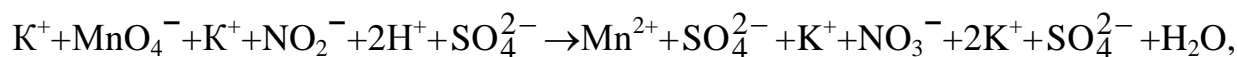
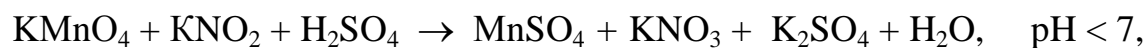


б) промежуточная степень окисления

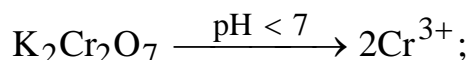


в) максимальная степень окисления.

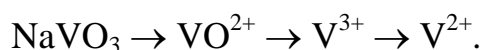
Продукт восстановления соединения с максимальной степенью окисления часто зависит от реакции среды (pH). Так, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной – до  $\text{MnO}_2$ , а в щелочной – до  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



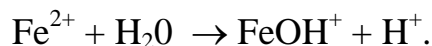
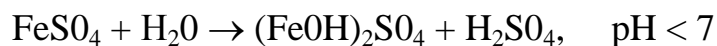
Как видно из примеров, наиболее глубоко процесс идет в кислой среде. Дихромат калия также проявляет свою функцию окислителя в кислой среде:



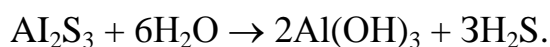
ванадаты в кислой среде последовательно восстанавливаются:



Соли, образованные катионами p- и d-металлов и анионами сильных кислот, подвержены гидролизу:



Соли данных металлов и слабых кислот практически полностью разлагаются под действием воды:





## **17.2. Экспериментальная часть**

### **17.2.1. Приборы и реактивы**

CaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, HCl (1:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), HNO<sub>3</sub> (2н), NaOH (40%), Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, ВГ<sub>2</sub>-вода, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub> (кристаллический), растворы лакмуса, фенолфталеина.

### **17.2.2. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов**

Проверить растворимость в воде оксидов кальция, ванадия (V), меди (II). Испытать реакцию полученного раствора соответствующими индикаторами. Каково рН каждого раствора ? О каких свойствах оксидов можно говорить ? Чем можно нейтрализовать полученные растворы ? Составить уравнения соответствующих реакций, сделать выводы.

Получить реакцией обмена гидроксид хрома (III). Разделить содержимое пробирки на две части. Испытать раствором сильной кислоты одну часть и раствором щелочи другую. Пробирку оставить для следующего опыта. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о свойствах подобных гидроксидов. Как влияет степень окисления на кислотно-основные свойства соединений ?

### **17.2.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов**

К содержимому пробирки, в которой на гидроксид хрома (III) действовали избытком щелочи, прилить "бромную воду", нагреть на спиртовке. Наблюдать изменение цвета [соединения Cr (III) – зеленого цвета, соединения Cr (VI) – желтого или оранжевого]. Составить уравнение реакции, сделать вывод о роли соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях.

По отношению к каким из предложенных растворов веществ хромовая смесь (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) может проявить свое окисляющее действие ? Провести не менее двух-трех химических реакций. Составить их уравнения.

Подтвердить закономерности влияния степени окисления, проявляемой элементом в соединениях, на окислительно-восстановительные свой-

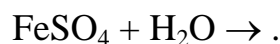
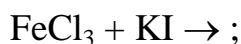
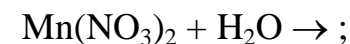
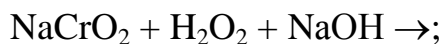
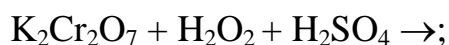
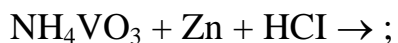
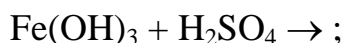
ства их на примере раствора перманганата калия в различных средах и раствора сульфата марганца(II) с висмутатом натрия в азотнокислой среде.

### ***17.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту

### ***17.4. Упражнения для самостоятельной работы***

Дописать и уравнивать:



## **18. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17\***

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Цель работы:*** ознакомиться со свойствами важнейших полупроводниковых материалов кремния, германия, сурьмы и их соединений.

#### ***18.1. Краткие теоретические сведения [2, с.356-368]***

Полупроводниками называются простые вещества или соединения с электропроводностью в пределах  $10^{-2} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , занимающие промежуточное положение между металлами и изоляторами.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, но наиболее отчетливо они выражены у веществ с ковалентными связями малой энергии. Из простых веществ полупроводниковые свойства проявляют бор кристаллический, углерод (алмаз), кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур и иод. Из сложных веществ особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку, а также смесь оксидов меди (I) и (II), арсенид галлия, антимонид индия, фосфид галлия и др.

Для производства полупроводниковых приборов главным образом применяются кремний и германий.

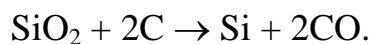
Основные константы и физические свойства кремния, германия, сурьмы сведены в табл.9.

Таблица 9

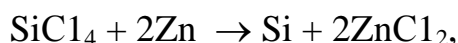
Физические константы	Si	Ge	Sb серая
Заряд ядра	+ 14	+ 32	+ 51
Атомная масса	28,086	72,59	121,75
Валентные электроны	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^3$
Атомный радиус, нм:			
механический	0,134	0,139	0,161
ковалентный	0,117	0,122	0,136
Энергия ионизации $\text{Э}^\circ \text{ — } \text{Э}^+$ , кДж/моль (эВ/атом)	786(8,15)	760(7,9)	816(8,64)
Ширина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{эВ}}$	1,12	0,78	0,12
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,33	5,32	6,68
Температура плавления, °С	1415	937	630,5
Температура кипения, °С	2480	2852	1635
Твердость (по алмазу)	7	6	-
$S^\circ_{298}$ , Дж/(К·моль)	18,8	31,3	45,69
Содержание в земной коре, мас. доли, %	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Кремний относится к неметаллам, а германий и сурьма – к металлам со слабо выраженными металлическими свойствами. В химических соединениях Si и Ge проявляют степени окисления +2, +4, -4, а Sb – +3, +5, -3.

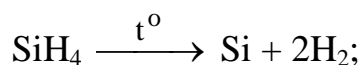
**Получение и применение кремния.** Технический кремний (95-98 %) получают в электропечах восстановлением SiO<sub>2</sub> коксом:



В лабораторных условиях в качестве восстановителя применяют магний. Образовавшийся коричневый порошок аморфного кремния можно перекристаллизацией из металлических расплавов Zn, Al и др. перевести в кристаллическое состояние. Кремний особой чистоты, необходимый для полупроводниковой техники, получают восстановлением SiCl<sub>4</sub> парами цинка при высокой температуре:



а также термическим разложением его водородных соединений или тетраиодида кремния:

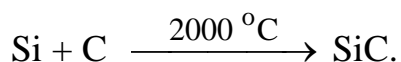
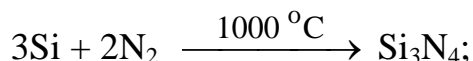
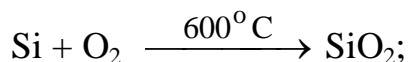
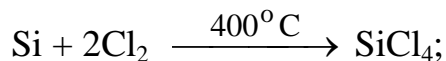


Дополнительно кремний очищают зонной плавкой.

Имеющие металлический вид темно-серые монокристаллы кремния с соответствующими добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока, фотоэлементов и т.п.). Из кремниевых фотоэлементов (преобразователи световой энергии в электрическую), в частности, построены солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на космических аппаратах. Монокристаллы кремния служат матрицей для изготовления интегральных схем в микроэлектронике.

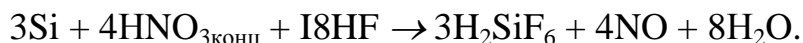
Кроме полупроводниковой техники, кремний широко применяется в металлургии для раскисления сталей и придания им повышенной коррозионной стойкости.

**Химические свойства кремния.** Кристаллический кремний инертен, более активен аморфный кремний. С простыми веществами (кроме фтора) кремний взаимодействует лишь при нагревании, проявляя чаще всего восстановительные свойства:



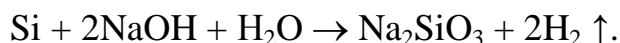
Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется в качестве химически стойкого и огнеупорного материала (температура возгорания =  $1900^\circ\text{C}$ ), при получении коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов, в качестве высокотемпературного полупроводника. Карбид кремния  $\text{SiC}$  (карборунд) широко применяется как абразивный и огнеупорный материал (температура плавления  $2830^\circ\text{C}$ ). В чистом виде алмазоподобный  $\text{SiC}$  – диэлектрик, но с примесями становится полупроводником и поэтому его кристаллы используются в радиотехнике.

В кислородсодержащих кислотах-окислителях кремний пассивируется и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот:



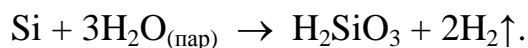
В этой реакции  $\text{HNO}_3$  играет роль окислителя, а  $\text{HF}$  – комплексообразующей среды.

Кремний энергично растворяется в щелочах с выделением водорода:

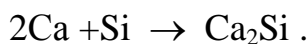


Концентрированный раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , называемый жидким (или растворимым) стеклом, применяется в производстве негорючих тканей, для пропитки древесины, в качестве клея и т.д. С водой в обыч-

ных условиях кремний не реагирует, но при высоких температурах протекает следующая реакция:

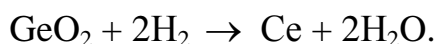


Окислительная активность кремния проявляется лишь по отношению к некоторым активным металлам, например:



Силицид кальция является полупроводником.

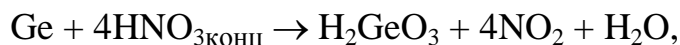
**Получение и применение германия.** Германий – рассеянный элемент. Образование рудных месторождений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Поэтому германий извлекают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, а также выделяют из золы, полученной от сжигания некоторых видов угля, из отходов коксохимического производства. Рядом последовательных операций соединения германия переводят в  $\text{GeO}_2$ , который затем восстанавливают водородом или углеродом:



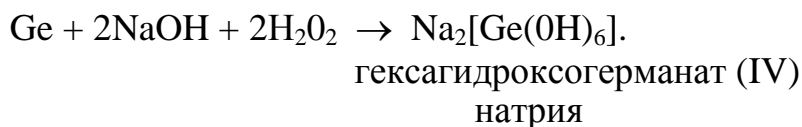
Дополнительно германий очищают зонной плавкой.

Германий – элемент серебристо-белого цвета с желтым оттенком, внешне похож на металл, но имеет алмазоподобную решетку и в основном используется в полупроводниковой технике.

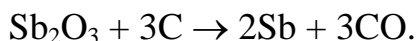
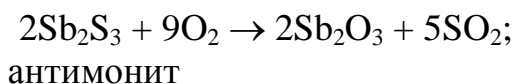
**Химические свойства германия.** При нагревании до 200-250°C германий взаимодействует с большинством неметаллов, кроме азота, образуя соединения Ge, например,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$ . В обычных условиях Ge устойчив по отношению к кислороду воздуха и воде. В ряду напряжений Ge расположен правее водорода и поэтому не взаимодействует с кислотами типа  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ . При окислении  $\text{HNO}_3$  германий переходит в германиевую кислоту  $\text{H}_2\text{GeO}_3(\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , а с  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  образует  $\text{GeO}_2$ :



В щелочах германий растворяется лишь в присутствии окислителей, например  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

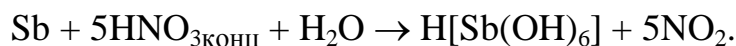


**Получение и применение сурьмы.** Сурьма получается обычно путем обжига сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем:



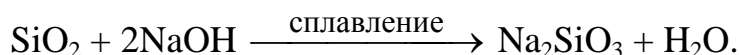
Известны две модификации сурьмы: неустойчивая неметаллическая, так называемая желтая сурьма, и устойчивая в обычных условиях серая сурьма, имеющая металлический вид, электрическую проводимость. Хрупкая сурьма образует сплавы с большинством металлов. При сплавлении сурьмы с галлием, индием и галлием, индием и таллием получаются стибиды переменного состава, обладающие полупроводниковыми свойствами.

**Химические свойства сурьмы.** В обычных условиях сурьма на воздухе не окисляется, она покрывается защитной пленкой. При нагревании взаимодействует с неметаллами, образуя соединения  $\text{Sb}^{+3}$  или  $\text{Sb}^{+5}$  в зависимости от стехиометрии реагирующих веществ. Известны оксиды, сульфиды и хлориды сурьмы со степенями окисления +3, +5. Сурьма растворяется лишь в кислотах, анион которых является окислителем:



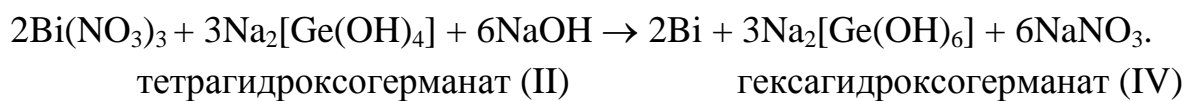
**Химические свойства основных соединений Si, Ge, Sb.** Оксиды элементов Si, Ge, Sb разнообразны по свойствам.

1)  $\text{SiO}$  – безразличный,  $\text{SiO}_2$  – кислотный, соответствует слабой кремниевой кислоте  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В воде в обычных условиях  $\text{SiO}_2$  не растворяется, но, начиная со  $150^\circ\text{C}$ , его растворимость возрастает, достигая 0,25 % при  $500^\circ\text{C}$ . При сплавлении со щелочами  $\text{SiO}_2$  образует соли кремниевой кислоты – силикаты:



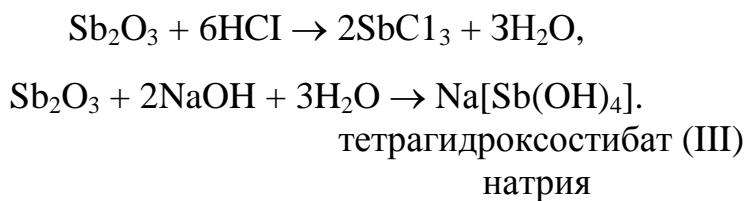
При сплавлении смеси соды (или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), известняка и кварцевого песка образуется обычное стекло приблизительного состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ .

2)  $\text{GeO}$  – амфотерен с преобладанием основных свойств, а  $\text{GeO}_2$  – амфотерен с преобладанием кислотных свойств и растворяется в горячих щелочах, образуя соли метагерманиевой кислоты  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  – германаты. Соединения  $\text{Ge}^{2+}$  – сильные восстановители – восстанавливают некоторые металлы из соединений, например:

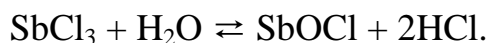


Они переводят  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  – в  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.

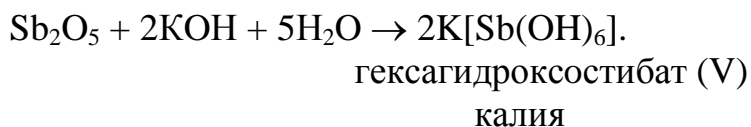
3) Оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства с некоторым преобладанием кислотных свойств, в воде практически нерастворим, но взаимодействует с соляной кислотой и со щелочами:



Соли  $\text{Sb}^{3+}$  энергично подвергаются гидролизу:



Оксид желтого цвета  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  проявляет кислотные свойства. В водных растворах ему соответствуют сурьмяные кислоты:  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  или  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , однако в воде растворим мало, лучше в щелочных растворах, образуя соли этих кислот:





## **18.2. Экспериментальная часть**

### **18.2.1. Приборы и реактивы**

Аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ , фарфоровые тигли (2 шт.), спиртовка, микрошпатель, фарфоровая ступка; порошки магния, силикагеля  $\text{SiO}_2$ , смеси  $\text{GeO}_2$  с сажей или с порошком графита, лента магния; концентрированные  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , насыщенные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , 2н растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  и спиртовый раствор фенолфталеина.

### **18.2.2. Восстановление диоксида кремния металлами**

Смешать на бумаге 3-5 микрошпателей порошка магния с 2-3 микрошпателями растертого в порошок силикагеля. Тщательно перемешать смесь стеклянной палочкой и пересыпать в небольшой фарфоровый тигель. Слегка нагреть тигель горелкой, затем горелку отставить и поджечь предварительно вставленную в смесь ленту магния (2-3 см). Через 2-3 мин наблюдается разогревание смеси до красного каления, которым сопровождается образование силицида металла. Написать уравнение реакции восстановления  $\text{SiO}_2$  магнием и взаимодействие полученного кремния с избытком магния до образования соответствующего силицида  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Остывший силицид извлечь, разбить в ступке ударами пестика и использовать в следующем опыте.

### **18.2.3. Получение силана и изучение его свойств**

В тигель с 2-3 мл соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) бросить 5-6 кусочков сплава, полученного в предыдущем опыте и содержащего силицид магния, непрореагировавшие  $\text{Si}$  и  $\text{Mg}$ . Отметить выделение смеси газообразных силанов (общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) и их самовоспламенение; написать урав-

нения реакций получения простейшего силана  $\text{SiH}_4$  при взаимодействии силицида магния с соляной кислотой и его горения.

Опыты проводить только в вытяжном шкафу при работающей вытяжной вентиляции !

#### ***18.2.4. Получение золя и геля кремниевой кислоты***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) прибавить 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный прозрачный раствор представляет собой так называемый золь кремниевой кислоты – ее коллоидный раствор. Написать уравнение реакции получения кремниевой кислоты. Полученный золь нагреть на маленьком пламени горелки. Наблюдать образование геля. Как называется этот процесс ? Опрокинуть пробирку вверх дном (над фарфоровой чашкой). Почему коллоид не выливается из пробирки ?

#### ***18.2.5. Исследование кислотных свойств кремниевой кислоты***

В пробирку с 5-6 каплями раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  добавить столько же дистиллированной воды и 1-2 капли раствора фенолфталеина. Основываясь на наблюдениях, ответить на следующие вопросы. Силикаты металлов подвергаются гидролизу ? Если нет – почему ? Если да – то как ? Написать в ионной и молекулярной формах уравнения реакции гидролиза. Какой вывод о силе кремниевой кислоты можно сделать на основе этого опыта ?

#### ***18.2.6. Получение германия***

Смешать в фарфоровой ступке равные объемы порошка диоксида германия и сажи. Поместить два микрошпателя полученной смеси в пробирку и нагревать на пламени горелки. Через некоторое время на стенках пробирки появляется коричневый налет свободного германия. Написать уравнение реакции восстановления диоксида германия углеродом.

### ***18.2.7. Взаимодействие сурьмы с концентрированными серной и азотной кислотами***

В две пробирки внести по 1-2 кусочка сурьмы и добавить в одну 2-3 капли концентрированной серной кислоты, в другую – 5-6 капель концентрированной азотной кислоты. Нагреть пробирки на маленьком пламени горелки. Отметить выделение газа в обеих пробирках, растворение сурьмы в пробирке с серной кислотой и выделение осадка в пробирке с азотной кислотой. Какие газы выделяются при взаимодействии сурьмы с кислотами ? Написать уравнения реакций взаимодействия сурьмы и серной кислоты с получением сульфата сурьмы  $Sb_2(SO_4)_3$  и окисления сурьмы азотной кислотой до гидратированного оксида сурьмы (V). Полученный при последней реакции осадок имеет состав  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ . Наиболее важная из сурьмяных кислот –  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ , координационная формула которой  $H[Sb(OH)_6]$ .

### ***18.2.8. Гидролиз трихлорида сурьмы***

К 3-5 каплям насыщенного раствора трихлорида сурьмы прибавить, встряхивая, по каплям дистиллированную воду до появления осадка хлороксида сурьмы  $SbOCl$ . Написать уравнения реакций гидролиза трихлорида сурьмы по первой и второй ступеням, а также реакции разложения  $Sb(OH)_2Cl$ .

### ***18.2.9. Получение гидроксида сурьмы(III) и исследование его свойств***

В две пробирки внести по 3-4 капли насыщенного раствора трихлорида сурьмы и в каждую прибавить по 3-5 капель 2 н раствора едкой щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка. В одну из пробирок прибавить несколько капель 2 н раствора  $HCl$ , в другую – 2 н раствора щелочи до растворения осадка. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций. Назвать полученные вещества и сделать вывод о химическом характере гидроксида сурьмы (III).

### **18.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **18.4. Вопросы и упражнения для самостоятельной работы**

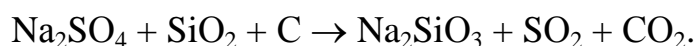
1. Перечислить элементы, простые вещества которых проявляют полупроводниковые свойства.
2. Что такое полупроводники p- и n-типа ?
3. Примеси атомов каких элементов в германии приводят к образованию полупроводников p- и n-типа ?
4. Перечислить факторы, влияющие на электропроводность полупроводниковых материалов.
5. Как распределить валентные электроны по орбиталям в атомах Si , Ge, Sb в основном и возбужденном состояниях ?
6. Какой из элементов Si или Ge более электроотрицателен ? Ответ мотивировать.
7. Написать уравнения реакций, характеризующих свойства оксида кремния (IV).
8. При сплавлении 150 г известняка с песком получилось 150 г силиката кальция. Какой процент примеси находится в известняке ?  
Ответ: 13,8 %.
9. При взаимодействии кремния с едким натром в присутствии воды образуется силикат натрия и водород. Написать уравнения реакции и определить, какой объем водорода (н.у.) выделится, если в реакцию вступают 60 кг кремния, содержащего 6,7 % примеси.

Ответ: 89,6 м<sup>3</sup>.

10. Состав хрустала выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Сколько потребуется кальцинированной соды, содержащей 10 % примесей, для производства 109,1 кг хрустала ?

Ответ: 11,8 кг.

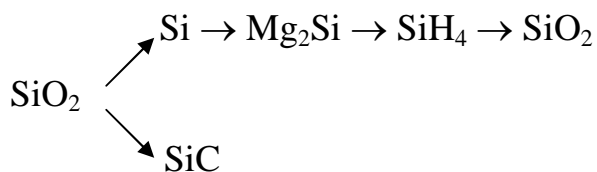
11. Ниже приведено уравнение реакции, протекающей при изготовлении стекла из сульфата натрия (мирабилита). Из уравнения видно, в чем сущность замены соды в производстве. Разобрать эту реакцию в свете окислительно-восстановительного процесса и расставить коэффициенты:



12. Рассчитать, каким количеством мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  можно заменить 1 т кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в производстве стекла.

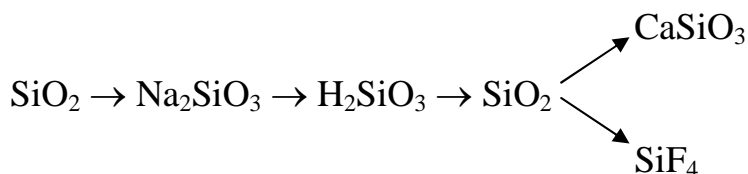
Ответ: 3,04 т.

13. Написать уравнения реакций (в молекулярной и ионной формах), при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций, назвать полученные продукты.

14. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций.

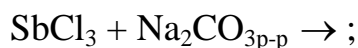
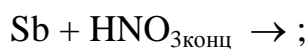
15. С какими из перечисленных кислот германий энергично взаимодействует:

а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ ; в)  $\text{HNO}_{3\text{разб}}$ ; г)  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  ?

Привести уравнения реакций.

16. Какого состава оксид образуется при прокаливании в кислороде германия: а)  $\text{GeO}$ ; б)  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{GeO}_2$  ?

17. Написать продукты и подобрать коэффициенты для следующих уравнений реакций:



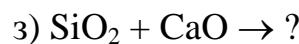
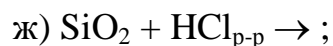
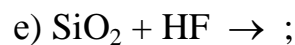
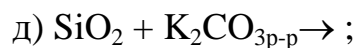
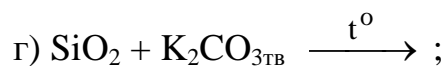
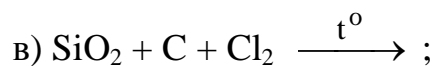
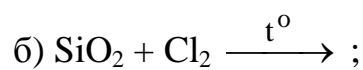
18. Какое окислительное число (+2 или +4) более характерно для германия ? В соответствии с этим написать реакции взаимодействия германия с окислителями:

а) кислородом; б) хлором.

19. Какие из перечисленных веществ следует добавить к раствору  $\text{SbCl}_3$ , чтобы: а) усилить гидролиз; б) уменьшить гидролиз:

1)  $\text{HCl}$ , 2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4)  $\text{NaCl}$  ?

20. Какие реакции можно использовать, чтобы перевести  $\text{SiO}_2$  в растворимое состояние:



21. При добавлении нитрата аммония к раствору силиката натрия выпадает гель кремниевой кислоты. Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакции. Как характеризует этот процесс кремниевую кислоту ?

## 19. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 18\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть важнейшие химические свойства легких металлов, применяемых в технике в качестве конструкционных.

#### 19.1. Краткие теоретические сведения

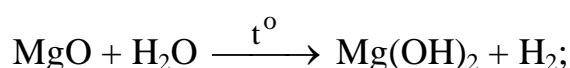
К легким конструкционным металлам относятся магний, бериллий, алюминий, титан и сплавы на их основе, плотность которых меньше  $5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Физические константы металлов помещены в табл.10.

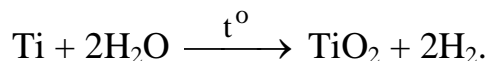
Таблица 10

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ} \text{Me} \text{Me}^{+n}$	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{К}$	В природе, мас.%
4	Be	$\dots 2s^2$	+2	899	-1,7	0,112	1,848	1557	$2 \cdot 10^{-4}$
12	Mg	$\dots 3s^2$	+2	737	-2,32	0,128	1,738	924	2,09
13	Al	$\dots 3s^2 3p^1$	+3	577	-1,67	0,143	2,702	933	8,13
22	Ti	$\dots 3d^2 4s^2$	+2,+3,+4	658	$-1,75(\text{Ti}^{+2}),$ $-1,21(\text{Ti}^{+3})$	0,146	4,500	1953	0,6

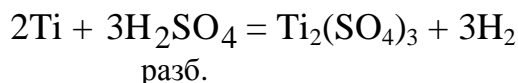
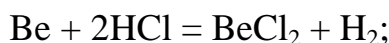
Общим химическим свойством данных металлов является их взаимодействие с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида, обуславливающей химическую инертность металлов при обычных условиях. При повышенной температуре эти металлы проявляют большое сродство к сере, азоту, фосфору, углероду. Эти свойства широко используются в металлургических процессах для улучшения качества сплавов.

С водой данные металлы реагируют только при нарушении целостности защитного слоя оксида и при нагревании:



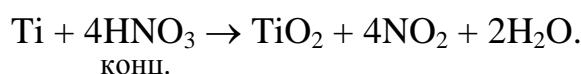
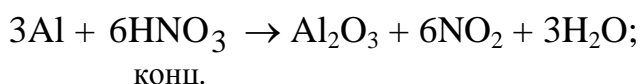


С кислотами типа соляной и разбавленной серной металлы реагируют с выделением водорода:

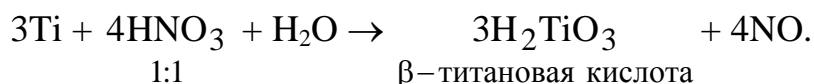
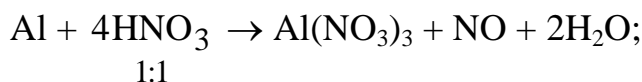


(Титан окисляется до степени окисления +3).

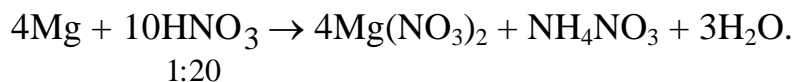
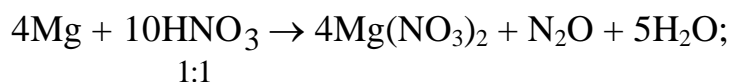
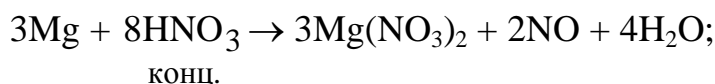
В кислотах – окислителях алюминий и титан пассивируются:



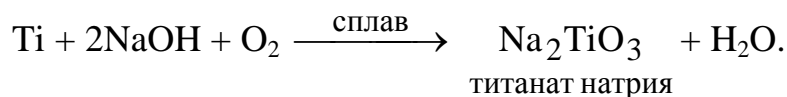
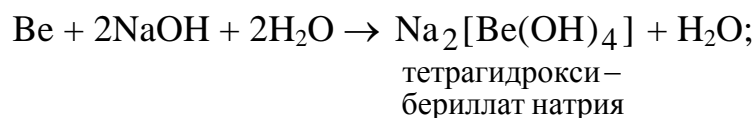
Реакция заметно идет лишь при среднем разбавлении кислот:



Магний и бериллий реагируют с данными кислотами как активные металлы:

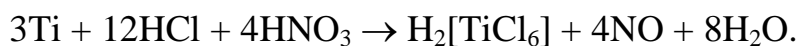


Все металлы, кроме магния, реагируют с водными растворами щелочей:

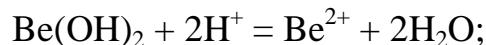




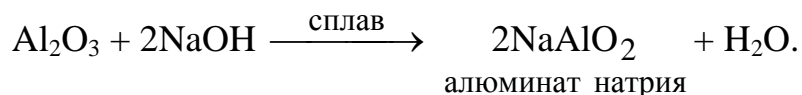
Лучшим растворителем для титана является «царская водка»:



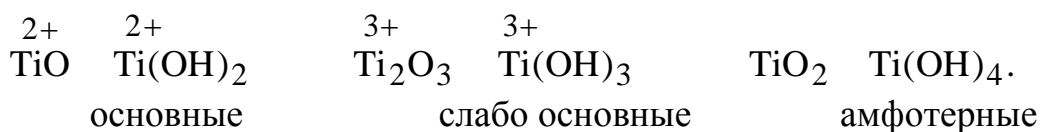
Соединения MgO и Mg(OH)<sub>2</sub> носят основной характер. Оксид магния частично растворяется в воде. Гидроксид магния слабо диссоциирует в растворе. Be(OH)<sub>2</sub> и Al(OH)<sub>3</sub> практически нерастворимы в воде, но растворяются одинаково хорошо как в кислотах, так и в щелочах, проявляя амфотерные свойства:



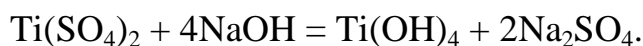
Оксиды этих металлов взаимодействуют со щелочами только при сплавлении:



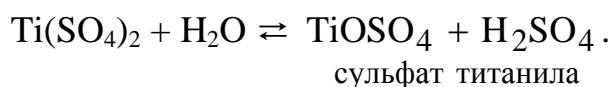
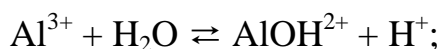
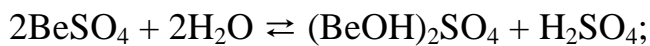
Характер и свойства оксидов и гидроксидов титана зависят от проявляемой им степени окисления:



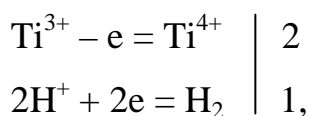
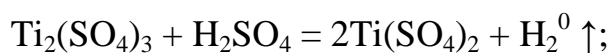
Получают все эти нерастворимые в воде основания реакцией обмена соли со щелочью:



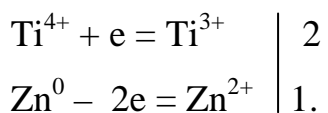
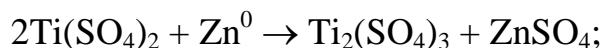
Соли всех четырех металлов подвержены гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



Соли титана в низших степенях окисления могут быть восстановителями:



а в максимальной степени окисления – слабыми окислителями:



Ионы остальных металлов могут проявлять свою окислительную функцию только под действием электрического тока в процессе их получения из руд (катодное восстановление из расплава).

## ***19.2. Экспериментальная часть***

### ***19.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы солей:  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{TiCl}_4$ . Кристаллы солей:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BeSO}_4$ . Растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2н или 40%-ный). Растворы кислот:  $\text{HCl}$  (2н),  $\text{HNO}_3$ (конц.). Индикатор – раствор лакмуса. Металлы:  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  (гранулы),  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  (образцы сплавов).

### ***19.2.2. Действие кислот и щелочей на алюминий***

Поместить в три пробирки по 2 гранулы алюминия и добавить в одну из них 40%-й раствор  $\text{NaOH}$ , во вторую – разбавленную  $\text{HCl}$ , в третью – концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Пробирки с растворами нагреть под тягой. Наблюдать, в каком случае реакция идет, а в каком – нет. Объяснить механизм реакции алюминия со щелочью. Написать уравнения реакций.

### ***19.2.3. Получение и свойства гидроксидов бериллия, магния, алюминия и титана (IV)***

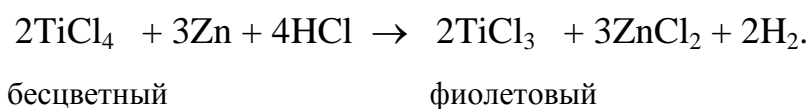
В четыре пробирки налить по 5-7 капель растворов солей  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . В каждую добавить по несколько капель 2н раствора щелочи до выпадения осадков. Затем разлить отдельно каждый из образовавшихся гидроксидов в две пробирки. В одну добавить концентрированный раствор сильной кислоты, в другую – 40%-й раствор щелочи. Наблюдать, в каких случаях осадок растворился в обеих пробирках. Сделать вывод о характере каждого из четырех гидроксидов. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***19.2.4. Гидролиз солей легких конструкционных металлов***

В пять пробирок налить по 2 мл дистиллированной воды и добавить в каждую по 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса. В четыре из них внести по 2-3 кристаллика соли бериллия, магния, алюминия, титана (или влить концентрированные растворы). Пятая пробирка служит для сравнения окрасок. Пробирку с солью титана (IV) прокипятить. Как изменилась окраска лакмуса в каждой из пробирок? Написать молекулярное и ионное уравнения реакций гидролиза солей.

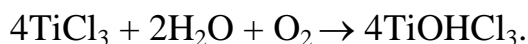
### ***19.2.5. Окислительно-восстановительные свойства соединений титана (III) и (IV)***

В пробирку с раствором  $\text{TiCl}_4$  в концентрированной  $\text{HCl}$  внести кусочки цинка и наблюдать появление через некоторое время фиолетовой окраски, свойственной ионам  $\text{Ti}^{3+}$ . Происходит реакция:



Определить, какие элементы изменили степень окисления, уравнивать схему реакции. Какова роль соединения  $\text{Ti(IV)}$  в данном процессе?

Фиолетовый раствор  $\text{TiCl}_3$  перелить в другую пробирку и наблюдать его постепенное обесцвечивание вследствие реакции:



Уравнять, объяснить функцию соединения  $\text{Ti(III)}$ .

### ***19.3. Содержание отчета***

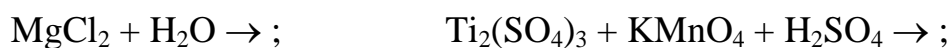
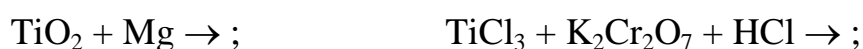
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***19.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить схему электролиза расплавов  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каково практическое значение этих процессов ?

2. Описать способы получения ферротитана, чистого титана и титана высокой степени чистоты. Где применяется этот металл и другие легкие конструкционные металлы ?

3. Составить уравнения следующих реакций:



4. Сколько алюминия получится при электролизе 1 т глинозема, содержащего 94,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ? Какова продолжительность электролиза при силе тока в 30000 А?

## 20. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 19\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА И МАРГАНЦА

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами хрома, марганца и их важнейших соединений.

#### 20.1. Краткие теоретические сведения

К тяжелым конструкционным металлам относятся хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и другие металлы и сплавы на их основе, плотность которых больше  $5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим свойства хрома и марганца. Физические константы помещены в табл.11.

Таблица 11

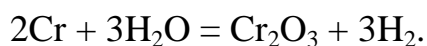
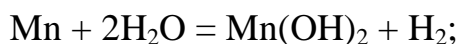
№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^0_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	В природе, мас.%
24	Cr	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	+2,+3,+6	652	-0,91	0,127	7,20	2123	$6 \cdot 10^{-3}$
25	Mn	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	+2,+3, +4,+6,+7	717	-1,17	0,13	7,21	1520	$8 \cdot 10^{-2}$

При обычной температуре эти металлы взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида. При повышенной температуре марганец обладает большим сродством к кислороду. Он используется при плавке стали как «раскислитель», т.е. для удаления из нее кислорода. Хром при нагревании окисляется медленнее, но в виде порошка горит в кислороде, образуя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В расплаве эти металлы проявляют сродство к сере, азоту, углероду. При повышении температуры марганец реагирует с галогенами, хром реагирует с фтором, хромом, бромом и иодом на холоде.

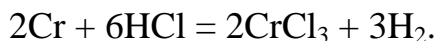
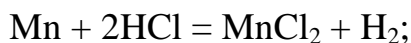
Марганец и хром образуют с кислородом ряд оксидов:

Mn, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	(MnO <sub>3</sub> )Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
основные оксиды	амфотерные оксиды	кислотные оксиды

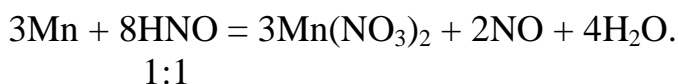
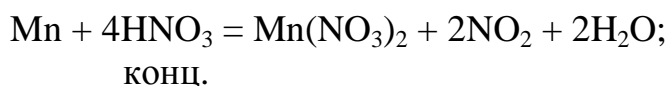
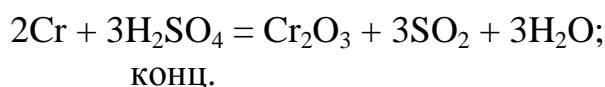
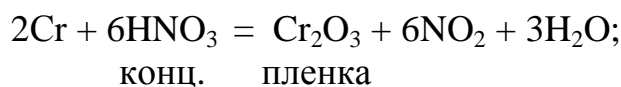
Порошкообразные металлы при нагревании реагируют с водой:



С кислотами типа соляной и разбавленной серной (1:1, 2н р-р) металлы реагируют, вытесняя водород:

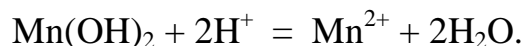
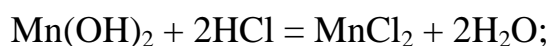


В кислотах, анионы которых являются окислителями, ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$  и  $\text{HNO}_3$ ) хром пассивируется, а марганец растворяется, образуя ионы  $\text{Mn}^{2+}$ :

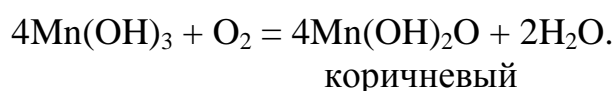
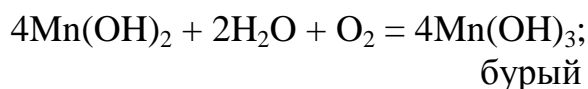


С водными растворами щелочей металлы не реагируют.

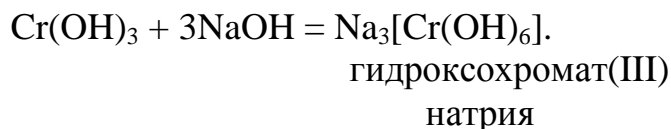
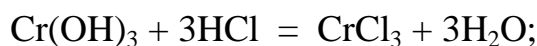
Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  практически нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах:



На воздухе  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  постепенно бурет вследствие окисления кислородом:



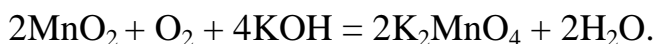
Гидроксид хрома (III) проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах и щелочах:



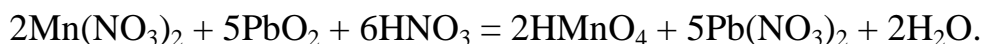
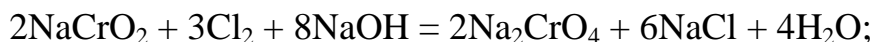
Гидроксид марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  – амфотерный гидроксид, дающий два типа солей:  $\text{MnCl}_4$  (неустойчивый),  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  (более устойчивый) и манганиты – соли марганцоватистой кислоты  $\text{H}_4\text{MnO}_4$ . Манганиты получают при сплавлении  $\text{MnO}_2$  с основными оксидами:



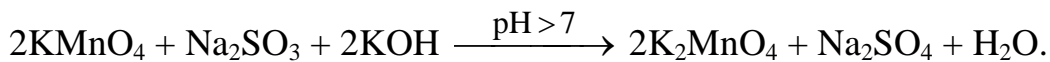
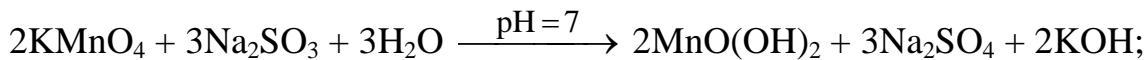
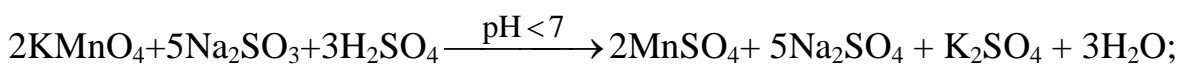
Соли марганцоватой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  образуются при сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами в присутствии окислителя (кислорода):



Соли марганца (II) и хрома (III) могут быть восстановителями:

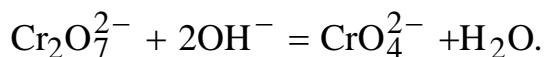
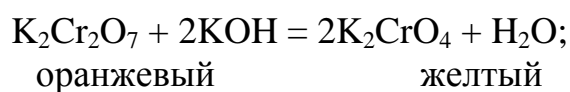
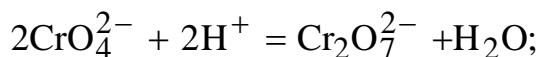
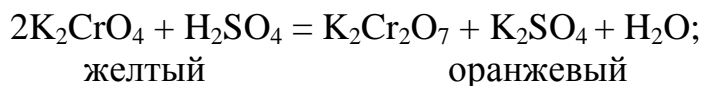


Соли хрома (VI) и марганца (VII) могут быть только окислителями:



Соли марганца (II) и хрома (III) подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями.

Соли хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  устойчивы только в щелочной среде, а двуххромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – только в кислой среде:



## **20.2. Экспериментальная часть**

### **20.2.1. Приборы и реактивы**

Растворы солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ; сухие вещества:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ; растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2 н и 40 %),  $\text{KOH}$  (40%); растворы кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $\text{HNO}_3$  (конц.); раствор перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 %).

### **20.2.2. Получение и свойства гидроксида хрома (III)**

Налить в две пробирки по 5-7 капель раствора соли хрома (III) и прибавить по каплям раствор  $\text{NaOH}$  (2н) до образования серо-зеленого осадка. В первую добавить избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), во вторую – раствор  $\text{NaOH}$  (40%). Сделать вывод о характере гидроксида хрома (III). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### **20.2.3. Окисление хромита**

Налить в пробирку 5-7 капель раствора соли хрома (III) и прибавить к нему раствор  $\text{NaOH}$  (40%) в избытке до растворения выпавшего осадка (заметить цвет полученного раствора). К полученному раствору прилить 3%-й раствор перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , нагреть пробирку и наблюдать переход зеленой окраски хромита в желтый цвет хромата.



#### 20.2.4. Окислительные свойства дихроматов

В три пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и такой же объем раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  (1:1). В первую прилить 4-5 капель свежеприготовленного раствора соли железа (II), во вторую – свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , в третью – свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$ . Наблюдать во всех пробирках изменение окраски раствора из оранжевой в зеленую. Составить уравнение реакции, имея в виду, что окислитель – дихромат калия, а ионы  $Fe^{2+}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  – восстановители.

#### 20.2.5. Окисление ионов $Mn^{2+}$ в ионы $MnO_4^-$

Внести в пробирку немного диоксида свинца и добавить туда же несколько капель концентрированной  $HNO_3$  и одну каплю раствора  $MnSO_4$ . Нагреть раствор и наблюдать появление ионов  $MnO_4^-$ .



Уравнять, объяснить роль соединения марганца (II).

#### 20.2.6. Окисление ионами $MnO_4^-$ в кислом, нейтральном и щелочном растворах

Налить в три пробирки по 5-7 капель раствора перманганата калия  $KMnO_4$ . В первую добавить 5-7 капель раствора  $H_2SO_4$  (1:1), во вторую – 5-7 капель дистиллированной воды, в третью – 5-7 капель  $KOH$  (40%).

Во все три пробирки прибавлять по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$  до изменения окраски раствора.

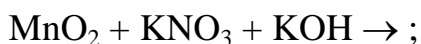
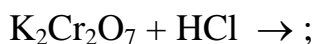
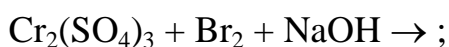
Составить уравнения реакций, имея в виду, что ионы  $SO_3^{2-}$  превращаются в ионы  $SO_4^{2-}$ . Какова роль  $KMnO_4$  ?

### 20.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 20.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Составить уравнения следующих реакций:



2. На окисление 100 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  пошло 20 мл 0,12 н раствора перманганата калия. Вычислить, сколько граммов железа содержалось в растворе.

3. Какой объем хлора (при 17 °С и 745 мм рт.ст.) выделится при взаимодействии соляной кислоты с 1 кг  $\text{MnO}_2$  ?

4. Сколько граммов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и сколько миллилитров 39%-го раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) следует взять, чтобы с помощью выделившегося хлора окислить 0,1 моль  $\text{FeCl}_2$  в  $\text{FeCl}_3$  ?

**21. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 20\***  
**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**ТЯЖЕЛЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Цель работы:** продолжить изучение свойств тяжелых металлов на примере элементов семейства железа, а также подгруппы меди и цинка.

**21.1. Краткие теоретические сведения**

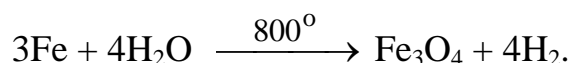
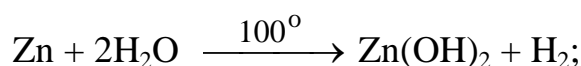
Физические константы металлов помещены в табл.12.

Таблица 12

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ}_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$T_{пл}, \text{ К}$	В природе мас. %
26	Fe	$\dots 3d^6 4s^2$	+2,+3,+6	762	-0,44	0,124	7,86	1812	4,0
29	Cu	$\dots 3d^{10} 4s^1$	+1, +2	745	+0,34	0,128	8,96	1356	$10^{-2}$
30	Zn	$\dots 4s^2$	+2	906	-0,76	0,137	7,13	692,4	$10^{-2}$

Общим свойством данных металлов является их инертность по отношению к кислороду при обычных условиях. При повышении температуры металлы сгорают, образуя оксиды:  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ . При повышении температуры металлы взаимодействуют с хлором, образуя соли:  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ . В расплаве железо проявляет большое сродство к углероду, сере, кремнию, фосфору; медь и цинк – к сере.

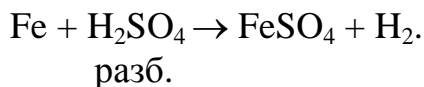
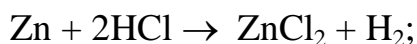
С водой при повышении температуры реагируют только железо и цинк:



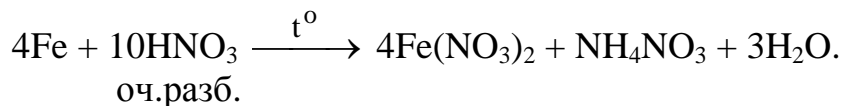
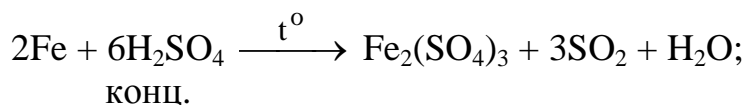
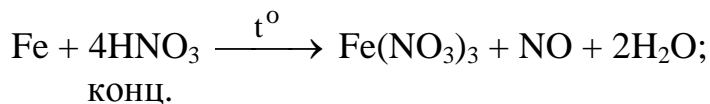
Если в воде содержатся растворенный кислород и диоксид углерода, медь окисляется:



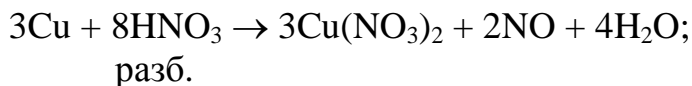
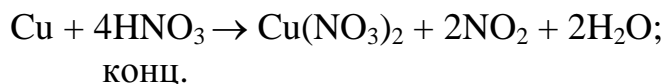
С кислотами типа соляной и разбавленной серной реагируют железо и цинк с выделением водорода:



В  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) железо пассивируется в обычных условиях, но при нагревании растворяется:

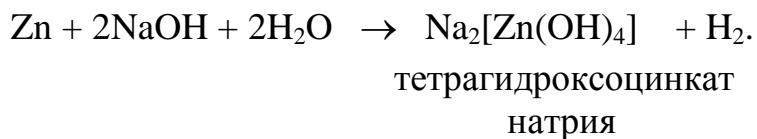


Медь растворяется при обычных условиях в азотной и серной концентрированной кислотах:

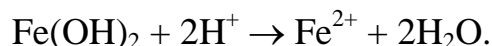
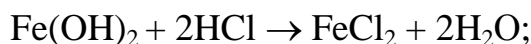


Реагируя с азотной и серной концентрированной кислотой, цинк восстанавливает азотную концентрированную кислоту до  $\text{NO}$ , разбавленную азотную – до  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ион  $\text{SO}_4^{2-}$  может быть восстановлен до  $\text{SO}_2$  (при обычной температуре), до  $\text{S}$  (при слабом нагревании) и до  $\text{H}_2\text{S}$  (при кипячении раствора).

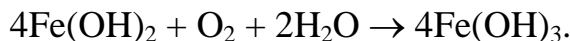
Цинк реагирует с водным раствором щелочи:



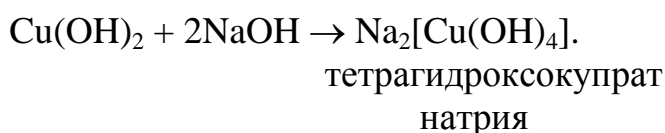
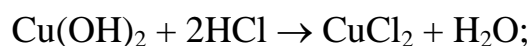
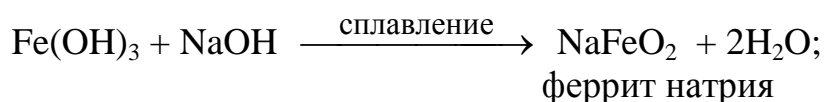
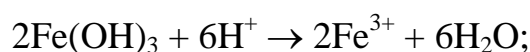
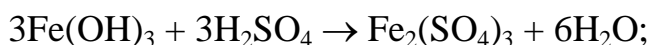
Соединения FeO и Fe(OH)<sub>2</sub> носят основной характер, растворяясь только в кислотах:



Гидроксид железа (II) легко окисляется кислородом воздуха:



Гидроксид железа (III) и гидроксид меди имеют слабо выраженный амфотерный характер:

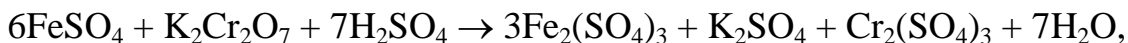


Гидроксид цинка одинаково хорошо растворяется как в кислотах, так и в щелочах.

Соли всех металлов подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



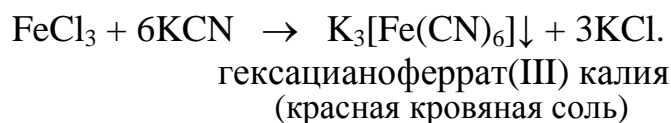
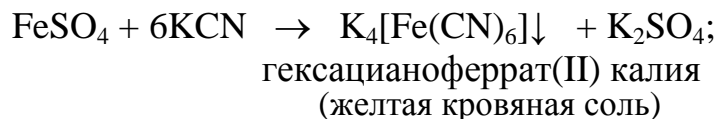
Соли железа и меди в минимальных степенях окисления могут быть восстановителями:



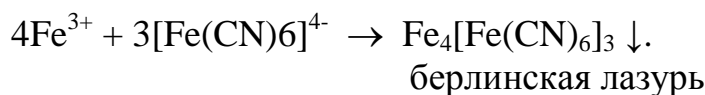
а в максимальных степенях окисления – окислителями:



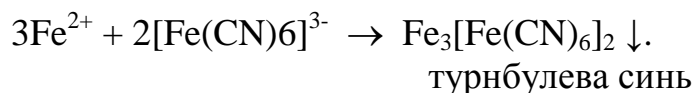
Ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> образуют устойчивые комплексы в растворах, содержащих избыток цианид-ионов:



Желтая кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ :



Красная кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{2+}$ :



Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  образуют устойчивые комплексы в средах с избытком аммиака  $\text{NH}_3$  и цианид-ионов:



## **21.2. Экспериментальная часть**

### **21.2.1. Приборы и реактивы**

Растворы солей:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ; растворы кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $\text{HCl}$  (1:1),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2 н); растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %); металлы: Fe, образец сплава меди.

### **21.2.2. Действие кислот на железо**

Поместить в 4 пробирки по несколько крупинок железа и добавить в первую разбавленной серной кислоты (1:1), во вторую – разбавленной соляной кислоты (1:1), в третью – разбавленной фосфорной кислоты (2 н), в четвертую – разбавленной азотной кислоты (1:1). В какой из пробирок наблюдается более быстрая реакция? Написать уравнения реакций.

### ***21.2.3. Получение гидроксида железа (II)***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли железа (II) и добавить равный объем раствора щелочи NaOH (2 н). Наблюдать выпадение осадка. Написать уравнение реакций.

### ***21.2.4. Окисление гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III)***

Гидроксид железа (II), полученный в п.21.2.3, слегка нагреть. Изменилась ли окраска в пробирке? Объяснить происшедшие изменения, написать уравнение реакции.

### ***21.2.5. Комплексные соединения железа***

а) Получение берлинской лазури

К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель дистиллированной воды и каплю раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

б) Получение турнбулевой сини

В пробирке растворить несколько кристалликов сульфата железа (II) и добавить 1-2 капли раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Составить уравнения реакций. Проверить, как действует раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$  на ионы  $Fe^{3+}$ .

### ***21.2.6. Получение и свойства дигидроксида меди***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли меди  $CuSO_4$  и добавить такой же объем раствора щелочи. Нагреть содержимое пробирки. Сделать вывод о термической устойчивости дигидроксида меди. Написать уравнения реакций.

### ***21.2.7. Обнаружение меди в сплавах***

Очистить поверхность металлического образца наждаком, промыть водой, обсушить фильтровальной бумагой и нанести на образец 1 каплю

концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Через минуту нанести на то же место несколько капель водного раствора аммиака. Синяя окраска раствора указывает на присутствие меди в сплавах. Составить уравнения проделанных реакций.

### ***21.2.8. Свойства гидроксида цинка***

Налить в пробирку 1-2 мл раствора соли цинка  $\text{ZnSO}_4$  и по каплям добавить раствор  $\text{NaOH}$  (2 н). Полученный осадок гидроксида цинка распределить в две пробирки. В одну из них добавить избыток раствора щелочи  $\text{NaOH}$  (40 %), в другую – избыток раствора кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***21.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***21.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

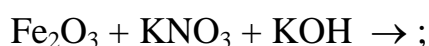
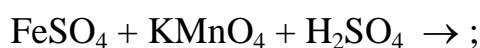
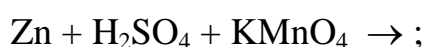
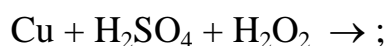
1. Составить схемы электролиза растворов  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  на угольных электродах, электролиз растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$  на медном аноде. Каково практическое значение этих процессов?

2. Вычислить ЭДС и определить направление тока во внешней цепи для гальванических элементов:

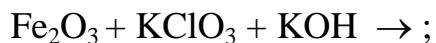
а)  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  (1 моль/л)// $\text{FeSO}_4$  (0,1 моль/л)/ $\text{Fe}$ ;

б)  $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 моль/л)// $\text{AgNO}_3$  (0,1 моль/л)/ $\text{Ag}$ .

3. Составить уравнения следующих реакций:







4. Какое количество технического цинка, содержащего 96 % Zn, и 27 %-го раствора HCl должны прореагировать для получения 1 т 45 %-го раствора хлорида цинка?

5. Какой объем 8 н раствора KOH способен прореагировать с 250 г оксида цинка, содержащего 18,6 % примесей, не растворяющихся в едких щелочах ?

## 22. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 21\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** получить представление о химической устойчивости металлов, используемых в качестве электротехнических материалов.

#### 22.1. Краткие теоретические сведения

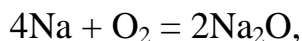
К электротехническим металлам относят медь, серебро, золото, щелочные металлы, алюминий, элементы семейства железа.

Важнейшими свойствами, обуславливающими применение данных металлов в электротехнике, в радиотехнике, в электронике, явились их высокая электропроводность или необычные магнитные свойства. Если принять электропроводность ртути условно за единицу, то электропроводность Ag – 59; Cu – 56,9; Au – 39; Al – 36; Fe – 9,8; Pb – 4,6; Ge – 0,001. Ценными для электротехники являются свойства фотоэлектронной эмиссии, характерные для щелочных металлов, и ферромагнитные свойства Fe, Co, Ni, Cr.

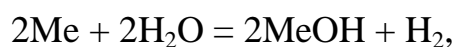
По химическим свойствам данные металлы очень различны: от самых активных и коррозионно-неустойчивых щелочных металлов до химически инертных (благородных и полублагородных) – серебра, золота, меди. Особенности химических свойств Fe, Co, Ni, Cu изложены в разд. 21, Al – в разд. 19.

### 22.1.1. Свойства металлов I группы главной подгруппы

Рассмотрим некоторые химические свойства щелочных металлов. На воздухе металлы хранить нельзя, так как они окисляются с образованием рыхлых оксидов:

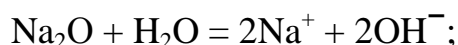


а при нагревании горят с образованием пероксидов:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ . Энергично взаимодействуют щелочные металлы и с другими неметаллами, образуя соли. Обладая высокими отрицательными электродными потенциалами, они бурно реагируют с водой:

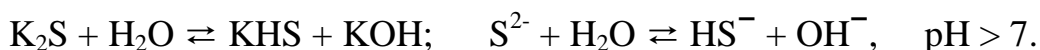


а с кислотами реагируют со взрывом.

Соединения щелочных металлов отличаются большей долей ионной связи, а поэтому оксиды и гидроксиды носят ярко выраженный основной характер (щелочной):

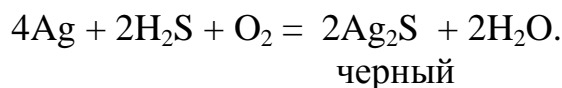


Соли щелочных металлов и слабых кислот подвержены гидролизу:

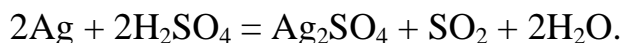


### 22.1.2. Свойства металлов I группы побочной подгруппы

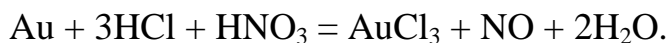
По химическим свойствам стоящие в одной группе со щелочными металлами, но в побочной подгруппе, элементы серебро и золото отличаются высокой устойчивостью на воздухе и в агрессивных средах. Серебро при длительном хранении может потемнеть на воздухе в присутствии сероводорода:



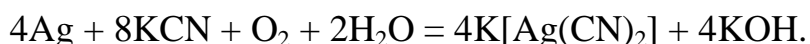
Растворителями серебра могут быть концентрированные азотная и серная кислоты:



Золото хорошо растворяется в «царской водке»:



В горнодобывающей промышленности серебро и золото извлекают из горных пород, где они находятся в виде микровкраплений, используя их способности растворяться в растворе цианида калия (метод Багратиона):



## ***22.2. Экспериментальная часть***

### ***22.2.1. Приборы и реактивы***

Спиртовка, фарфоровый тигель, щипцы тигельные, микрошпатель, натрий металлический, железо, алюминий,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), крахмальный клейстер, сухие соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{HNO}_3$  (конц.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (конц.),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 н),  $\text{HCl}$  (2 н),  $\text{HNO}_3$  (2 н),  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{KCNS}$  (0,01 н),  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KI}$ , соль Мора, лакмус, 3 %-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

### ***22.2.2. Получение пероксида натрия***

Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель. Тигель взять щипцами и нагреть, дать металлу полностью сгореть. Затем охладить полученное вещество и растворить в тигле в 10 каплях воды. Убедиться в образовании пероксида, для чего добавить в тигель по две капли раствора иодида калия и 2 н серной кислоты и одну каплю раствора крахмального клейстера. Какое вещество окрашивает раствор в синий цвет? Записать уравнения реакций. Как получить оксиды щелочных металлов?

### **22.2.3. Взаимодействие меди с кислотами**

Поместить в пробирку кусочек медной стружки и подействовать на нее 5-6 каплями разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдается ли изменение? Прибавить в пробирку 2-3 капли 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и слегка встряхнуть ее. Почему раствор окрашивается в голубой цвет? Налить в три пробирки по 5-6 капель кислот: конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{HNO}_3$  и разб.  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочки медной стружки. Первую пробирку осторожно нагреть. Что наблюдается в каждой пробирке? Написать уравнения реакций. *Опыт проводить в вытяжном шкафу!*

### **22.2.4. Получение комплексного соединения меди**

Налить в пробирку 5-6 капель раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака. Наблюдать образование и растворение осадка  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  вследствие образования комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Составить уравнения реакций.

### **22.2.5. Взаимодействие железа с кислотами**

Налить в четыре пробирки по 5 капель кислот: 2 н  $\text{HCl}$ , 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ), 2 н  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочек железной стружки. Пробирку с концентрированной серной кислотой нагреть. Затем добавить во все растворы по капле 0,01 н раствора роданида калия. В каких пробирках образовались ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ?

Чем объясняется, что при взаимодействии железа с серной кислотой разной концентрации образуются ионы железа различной степени окисления? Записать уравнения реакций растворения железа в различных кислотах.

### ***22.2.6. Взаимодействие алюминия с кислотами и щелочами***

В четыре пробирки положить по кусочку металлического алюминия и добавить по 10-15 капель: в первую – 2 н раствора соляной кислоты, во вторую – 2 н раствора серной кислоты, в третью – концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и в четвертую – 2 н раствора NaOH.

Сравнить активность взаимодействия алюминия с соляной и серной кислотами на холоде. Подогреть пробирки с разбавленными кислотами. По запаху установить, какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с концентрированной серной кислотой на холоде. Осторожно нагреть пробирку. Наблюдать появление мути (выделение свободной серы). Написать уравнения соответствующих реакций.

### ***22.2.7. Гидролиз солей алюминия и натрия***

В пробирку с нейтральным раствором лакмуса (8-10 капель) добавить 1-2 капли раствора соли алюминия. Отметить изменение окраски лакмуса и написать молекулярное и ионное уравнения первой степени гидролиза. Почему гидролиз данной соли не идет до конца? Какие продукты получаются в результате реакции? Как можно уменьшить и усилить гидролиз этой соли?

Налить в три пробирки 6-7 капель дистиллированной воды. В каждую из них добавить такое же количество нейтрального раствора лакмуса. В одну пробирку внести 1 микрошпатель карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в другую – гидрокарбоната натрия NaHCO<sub>3</sub>. Третью пробирку оставить для сравнения.

Сравнить окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в третьей пробирке. Какая среда в растворе карбоната и гидрокарбоната натрия? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций.

### 22.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 22.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Написать электронные формулы атомов лития, цезия, кобальта, алюминия.

2. Написать примеры двух реакций, в которых атом калия является восстановителем. Могут ли атомы щелочных металлов быть окислителями?

3. В результате каких реакций можно получить гидроксид алюминия:

- а) из металлического алюминия;
- б) из корунда?

Написать соответствующие уравнения.

4. Какой из ионов –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  – является более сильным восстановителем? Привести примеры реакций, в которых проявляется это различие.

5. Как получить из металлического железа:

- а) соль железа (II);
- б) соль железа (III) ?

Написать уравнения реакций.

6. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей:  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

7. Как перевести соль железа (II) в соль железа (III)? Как осуществить обратный переход?

8. Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты:

- а)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- б)  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- в)  $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow$  .

1:1

## 23. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 22\*

### ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

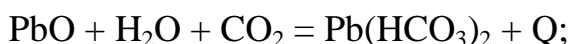
**Цель работы:** ознакомиться с важнейшими типами химических реакций.

#### 23.1. Краткие теоретические сведения

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

1. По изменению числа исходных и конечных веществ различают:

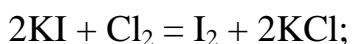
а) реакции соединения, в результате которых из нескольких веществ образуется одно новое вещество:



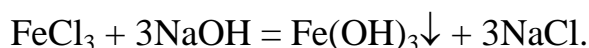
б) реакции разложения, в результате которых из одного вещества образуются несколько новых веществ:



в) реакции замещения, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы в молекулах сложных веществ:



г) реакции обмена, в результате которых молекулы двух веществ обмениваются своими частями:



2. По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делят на:

а) экзотермические – с выделением энергии (+Q);

б) эндотермические – с поглощением энергии (-Q).

3. По признаку обратимости выделяют:

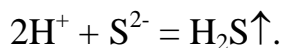
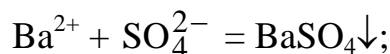
а) обратимые реакции – протекающие в двух взаимно противоположных направлениях:



---

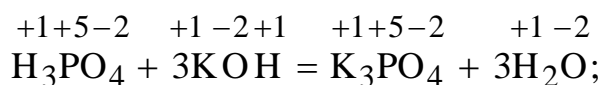
\* Лабораторные работы 22-38 предназначены для студентов металлургических специальностей

б) необратимые реакции – протекающие до полного превращения молекул исходных веществ в молекулы конечных продуктов. Признаки – выпадение осадка, выделение газа, образование слабого электролита:

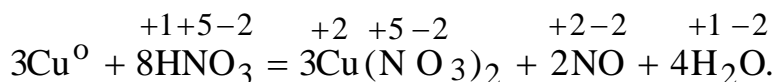


4. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, течение реакции происходит:

а) без изменения степени окисления:



б) с изменением степени окисления:



## 23.2. Экспериментальная часть

### 23.2.1. Приборы и реактивы

Технические весы с разновесами, горелка, ступка, штатив с пробирками, пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, стеклянная палочка; железо (опилки), железный гвоздь, сера (порошок), малахит, наждачная бумага, известковая вода, растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 23.2.2. Реакция соединения

На технохимических весах взвесить (с точностью до 0,1 г) 4 г серы и 7 г мелких железных опилок. Тщательно перемешать их в ступке. Полученную смесь всыпать в пробирку, укрепить пробирку вертикально в штативе и затем сильно подогреть в одном месте у дна. Как только смесь начнет раскаляться, горелку отставить. Написать уравнение реакции.



### **23.2.3. Реакция разложения**

Положить в пробирку немного зеленого порошка основного карбоната меди. Закрывать пробкой с газоотводной трубкой, укрепить горизонтально в штативе и опустить газоотводную трубку в известковую воду.

Как изменяется цвет порошка, прозрачность раствора известковой воды, какие изменения на стенках пробирки? Написать уравнения химических реакций.

### **23.2.4. Реакция обмена**

Налить в пробирку раствор хлористого бария и прибавить к нему раствор сульфата натрия. По какому признаку можно сделать вывод, что реакция обмена прошла? Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

### **23.2.5. Реакция замещения**

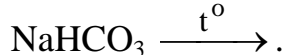
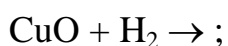
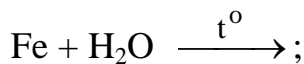
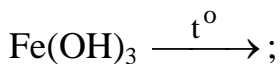
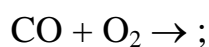
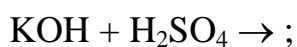
Налить в пробирку раствор медного купороса. Опустить очищенный железный гвоздь. Через некоторое время вынуть гвоздь и наблюдать изменения, происшедшие с ним. Составить уравнение.

## **23.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **23.4. Упражнения для самостоятельной работы**

Дописать уравнения реакций и определить тип реакции:



## 24. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 23\*

### РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

*Цель работы* – получить понятие о растворимости веществ в насыщенных и ненасыщенных растворах.

#### 24.1. Краткие теоретические сведения

Растворимость – это способность веществ растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости служит концентрация его насыщенного раствора. Растворимость выражают коэффициентом растворимости  $R$ , который показывает число граммов вещества, приходящихся на 100 г растворителя в насыщенном растворе при данной температуре. Например: растворимость поваренной соли при 20 °С составляет:

$$36 \text{ г на } 100 \text{ г воды} \rightarrow R_{\text{NaCl}}^{20^\circ \text{C}} = 36 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}.$$

Различают хорошо растворимые вещества ( $> 10$  г вещества в 100 г растворителя), малорастворимые ( $< 1$  г вещества на 100 г растворителя) и практически нерастворимые ( $< 0,01$  г вещества растворяется в 100 г растворителя). Обычно в полярных растворителях лучше растворяются вещества с ионным и ковалентным полярным типом связи.

Процесс растворения кристаллического вещества в жидком растворителе представляет собой два одновременно протекающих процесса.

I процесс. Разрушение кристаллической решетки. При этом разрушается связь между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе, что связано с затратой энергии ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ , т.е. происходит эндотермический процесс).

Энтальпия кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{реш}}$  – это изменение энергии системы в результате разделения 1 моля кристаллического вещества на отдельные молекулы или ионы.

В результате первого процесса происходит разрушение кристалла и распределение молекул или ионов между молекулами растворителя.

II процесс. Взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворенного вещества. При таком взаимодействии образуются соединения, называемые сольватами, а в случае, когда растворителем является вода, – гидратами.

При гидратации (сольватации) возникают связи между частицами растворенного вещества и растворителя, сопровождающиеся выделением энергии, – экзотермический процесс. Энтальпией гидратации  $\Delta H_h$  называется изменение энтальпии системы в процессе растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве воды при стандартных условиях ( $\Delta H_h < 0$ ).

Энтальпия (теплота) растворения является суммой энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_h$$

Если  $\Delta H_h$  по абсолютной величине превосходит  $\Delta H_{\text{реш}}$ , то процесс растворения сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ), а если  $\Delta H_{\text{реш}}$  превосходит  $\Delta H_h$  по абсолютной величине, то процесс растворения эндотермический ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ).

Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы ( $\Delta S_{\text{раств}} > 0$ ), так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом увеличивается неупорядоченность системы.

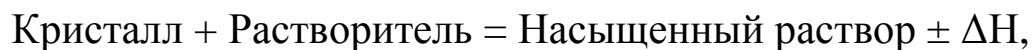
Возможность самопроизвольного протекания процесса растворения можно определить, вычислив изменение изобарного потенциала системы

$\Delta G_{\text{раств}}^0$  по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_{\text{раств}}^0 = \Delta H_{\text{раств}} - T \Delta S_{\text{раств}}$$

Если изменение изобарного потенциала системы отрицательно, то растворение протекает.

Растворимость веществ зависит от температуры. Растворение большинства солей сопровождается поглощением теплоты. Прилагая принцип Ле Шателье к равновесию:



приходим к выводу, что в тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, повышение температуры приводит к увеличению его растворимости. В случае же экзотермического процесса растворимость с ростом температуры понижается.

Зависимость между растворимостью веществ и температурой удобно изображать графически в виде кривых растворимости (рис.9)

Растворимость,  
г на 100 г воды

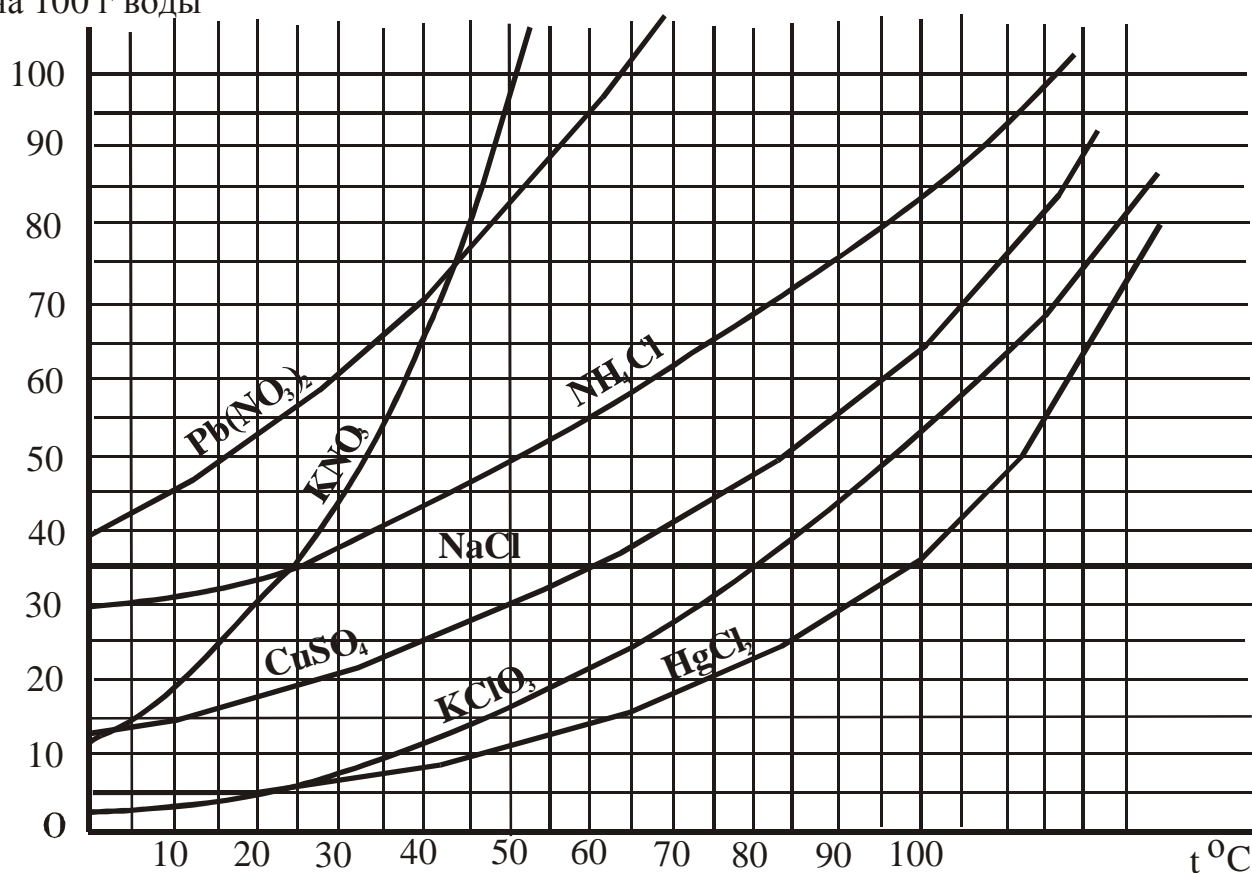


Рис.9. Кривые растворимости различных солей

Так как процесс растворения газа в жидкости сопровождается выделением тепла и уменьшением объема, то согласно принципу Ле Шателье растворимость газа в жидкости увеличивается при повышении давления и при понижении температуры.

Зависимость растворимости газа от давления выражается законом Генри – растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению:

$$X = K P,$$

где  $X$  – растворимость газа, мл в 1 мл жидкого растворителя;

$P$  – давление;

$K$  – коэффициент, характеризующий природу компонентов.

## ***24.2. Экспериментальная часть***

### ***24.2.1. Приборы и реактивы***

Электрические плитки, стаканы емкостью 150 мл, сухие пробирки, вата, порошкообразные  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , пипетки.

### ***24.2.2. Получение пересыщенного раствора***

а) Сухую пробирку до  $1/4$  ее объема наполнить кристаллами тиосульфата натрия, прибавить 1 каплю воды, содержимое пробирки осторожно нагревать до растворения всей соли, опуская пробирку в стакан с горячей водой. На стенках пробирки не должно быть кристалликов соли. Закрыть пробирку ватным тампоном и медленно охладить раствор до комнатной температуры.

б) Открыть пробирку и внести в раствор маленький кристаллик («затравку») той же соли: происходит кристаллизация соли из пересыщенного раствора. Отметить разогревание раствора при кристаллизации («проба рукой»).

### 24.2.3. Проведение аналогичного опыта с ацетатом натрия

(брать 2 капли воды)

Растворы с кристаллами слить в специальную склянку. Почему при выпадении из пересыщенного раствора твердой фазы выделяется тепло? Отметить в журнале сделанные наблюдения.

Построить кривую растворимости  $Pb(NO_3)_2$  и определить растворимость при  $37\text{ }^\circ\text{C}$ , пользуясь следующими данными:

Температура, $^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	60
Растворимость, г на 100 л воды	44,5	52,2	60,8	78,6	88,0	97,6

### 24.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 24.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Выразить в процентах концентрацию насыщенного при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  раствора хлорида натрия.
2. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г хлорида аммония  $NH_4Cl$ . Сколько граммов хлорида аммония выделится из раствора при охлаждении его до  $15\text{ }^\circ\text{C}$ ?
3. Сколько литров воды потребуется для растворения 100 г сулемы  $HgCl_2$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ?
4. Сколько граммов бертолетовой соли  $KClO_3$  выкристаллизуется из 70 г насыщенного при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  раствора, если его охладить до  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ?
5. При какой температуре растворимость нитрата свинца  $Pb(NO_3)_2$  и растворимость нитрата калия одинаковы?
6. При какой температуре 20 %-й раствор сульфата меди будет насыщенным?

7. Определить, будет ли растворяться NaCl в стандартных условиях, если известно, что  $\Delta H_{\text{реш. NaCl}} = 774$  кДж/моль;

$$\Delta H_{\text{h NaCl}} = -774 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{раств. NaCl}} = 43,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

## 25. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 24\*

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

**Цель работы:** составить представление о свойствах коллоидных растворов и способах получения их.

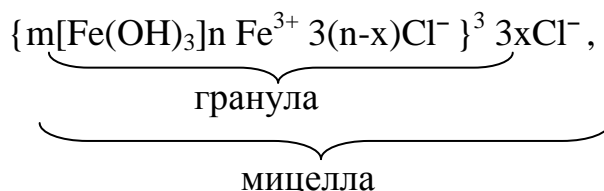
#### 25.1. Краткие теоретические сведения

Растворы представляют собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших частиц вещества, равномерно распределенных в другом веществе. Дисперсные системы отличаются между собой степенью дисперсности, то есть размерами распределенных частиц. В истинных растворах распределенными частицами являются молекулы и ионы растворенного вещества.

Коллоидные растворы представляют собой системы, в которых дисперсная фаза с частицами величиной от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см взвешена в дисперсионной среде.

По размерам частиц коллоидные растворы занимают среднее положение между грубыми взвесями и истинными растворами. Поэтому их можно получить либо дроблением крупных частиц (дисперсионные методы), либо конденсацией молекул в коллоидные частицы (конденсационные методы). Наименьшее количество коллоидного вещества, способное к самостоятельному существованию и определяющее все основные свойства коллоидной системы, называется мицеллой. В состав мицеллы входят: 1) ядро кристаллической структуры или аморфного строения; 2) двойной электрический

слой из сольватированных (гидратированных) ионов; 3) диффузная часть двойного слоя из противоионов. Ион, входящий в ядро частицы и определяющий его заряд, называется потенциалобразующим. Свободные ионы противоположного знака, окружающие заряженную частицу, называются противоионами. Например, мицеллу гидроксида железа (III) можно представить следующей схемой:



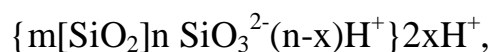
где  $m[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  – ядро мицеллы;

$\text{Fe}^{3+}$  – ионы, прочно адсорбированные на ядре (потенциалоопределяющие ионы);

$3(n-x)\text{Cl}^-$  – часть противоионов, входящих в адсорбционный слой;

$3x\text{Cl}^-$  – ионы, образующие внешний слой.

Мицелла кремниевой кислоты имеет строение:



где  $m \gg n$ .

По отношению коллоидных частиц к окружающей их дисперсионной среде коллоидные растворы делятся на лиофильные (для водных растворов – гидрофильные) и лиофобные (соответственно – гидрофобные). Характерным свойством веществ, образующих лиофильные коллоиды, является их способность поглощать данную жидкость при соприкосновении с ней – способность набухать с образованием геля (студня).

Леофобные коллоиды получаются из веществ, практически нерастворимых в данной жидкости, и представляют собой мельчайшую взвесь кристалликов вещества.

В коллоидных растворах частицы участвуют в броуновском движении, силы тяжести для них невелики и они могут находиться сколь угодно долго во взвешенном состоянии. Устойчивость, связанная с силой тяжести и размерами частиц, называется седиментационной. Седиментационно



устойчивы все коллоидные растворы, так как размер их частиц очень мал и силы тяжести невелики.

Коагуляция – укрупнение частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения. Коагуляция происходит под действием электролитов (иногда неэлектролитов), при изменении температуры, при механическом воздействии, облучении элементарными частицами и т.д. Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную и быструю коагуляцию, называется порогом коагуляции (она выражается в миллимолях на литр коллоидного раствора). Коагуляционная способность электролита связана с валентностью ионов (чем выше валентность, тем меньшая концентрация электролита соответствует порогу коагуляции). Коагулирующий ион должен иметь заряд, противоположный заряду частицы.

Коагуляция гидрофобных коллоидных растворов ведет к образованию рыхлого осадка, почти не включающего в себя окружающую жидкость, и обычно является необратимым процессом.

Коагуляция гидрофильных коллоидов приводит к выделению частиц, захватывающих большое количество окружающей жидкости, и образованию студней (гелей). Этот процесс обратим для лиофильных коллоидных растворов.

## ***25.2. Экспериментальная часть***

### ***25.2.1. Приборы и реактивы***

Стакан на 50 мл, стеклянная палочка, пипетка. Растворы: 0,1 н – NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>; насыщен. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; конц. HCl ( $\rho = 1,19$ ).

### ***25.2.2. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III)***

В стакан емкостью 50 мл налить 20 мл дистиллированной воды и нагреть воду до кипения, после чего нагревание прекратить. В прокипячен-

ную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно внести 30 капель раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагреть и кипятить в течение 1-2 мин. Отметить цвет образовавшегося золя гидроксида железа.

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза хлорида железа (III). Написать формулу мицеллы гидроксида железа (III). Каков знак заряда ее гранулы?

### ***25.2.3. Коагуляция золя гидроксида железа (III) электролитами***

Налить в 3 пробирки по 1-3 мл полученного в предыдущем опыте гидрозоль железа (III). По каплям прибавить растворы:

- а) в первую пробирку – хлорида натрия 0,1 н;
- б) во вторую – сульфата натрия 0,1 н;
- в) в третью – гидрофосфата натрия 0,1 н.

Считать число капель до появления мути или осадка. Как влияет заряд коагулирующего иона на время, проходящее до начала коагуляции?

### ***25.2.4. Взаимная коагуляция зольей***

Налить в пробирку до 2/3 ее объема сероводородной воды и внести в нее одну каплю раствора сульфата меди. Отметить цвет полученного коллоидного раствора сульфида меди. Написать уравнение реакции образования сульфида меди. Составить формулу мицеллы сульфида меди, учитывая, что на поверхности коллоидной частицы адсорбируются ионы  $\text{HS}^-$ , получающиеся в результате диссоциации сероводорода:



Половину полученного коллоидного раствора сульфида меди отлить в другую пробирку и добавить такой же объем коллоидного раствора гидроксида железа (III), полученного в опыте п.25.2.2. Почему произошла коагуляция?

### ***25.2.5. Получение геля кремниевой кислоты из золя***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) внести 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный золь кремниевой кислоты нагреть слабым пламенем горелки до перехода в гель. Какое значение имеет нагревание? Коагуляция каких коллоидов приводит к образованию гелей?

### ***25.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***25.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какими способами можно отличить коллоидный раствор от истинного?
2. Коллоидный раствор иодида серебра был получен добавлением 1 мл 0,001 н раствора иодида калия к 1,2 мл раствора нитрата серебра той же концентрации. Написать уравнение реакции образования иодида серебра и формулу его мицеллы. Какие ионы будет адсорбировать коллоидная частица иодида серебра в том случае, если при получении коллоидного раствора в избытке окажется иодид калия?
3. Составить формулу мицеллы сульфида кадмия, полученной в избытке H<sub>2</sub>S.
4. Составить формулу мицеллы сульфида меди, полученной в избытке H<sub>2</sub>S.
5. К золю гидроксида железа (III) добавлены в отдельных сосудах одинаковые объемы 0,1 М растворов KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В каком случае коагуляция наступила раньше? Почему?

6. Составить формулу мицеллы хлорида серебра, полученную в избытке NaCl.

## 26. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 25\*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения жесткости воды.

#### 26.1. Краткие теоретические сведения [1, с.616-619]

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется жесткой водой.

Жесткость подразделяется на карбонатную и некарбонатную. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ; вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . При длительном кипячении воды карбонатная жесткость устраняется, поэтому она называется временной:



Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, остающаяся после такого кипячения, называется постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ .

Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды:

$$Ж_{\text{В}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

где  $Ж_{\text{В}}$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

$[\text{Ca}^{2+}]$  – концентрация ионов кальция, мг/л;

$[\text{Mg}^{2+}]$  – концентрация ионов магния, мг/л.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятые из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклопосуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратит внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

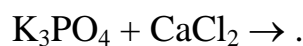
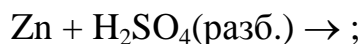
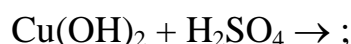
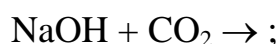
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

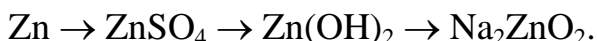
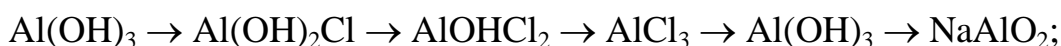
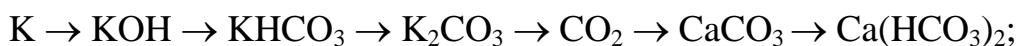
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A \text{ (атомная масса)}}{B \text{ (валентность)}}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M(\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M(\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M(\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов  $\text{Me}$ ;

$B$  – валентность  $\text{Me}$ .

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I \cdot t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

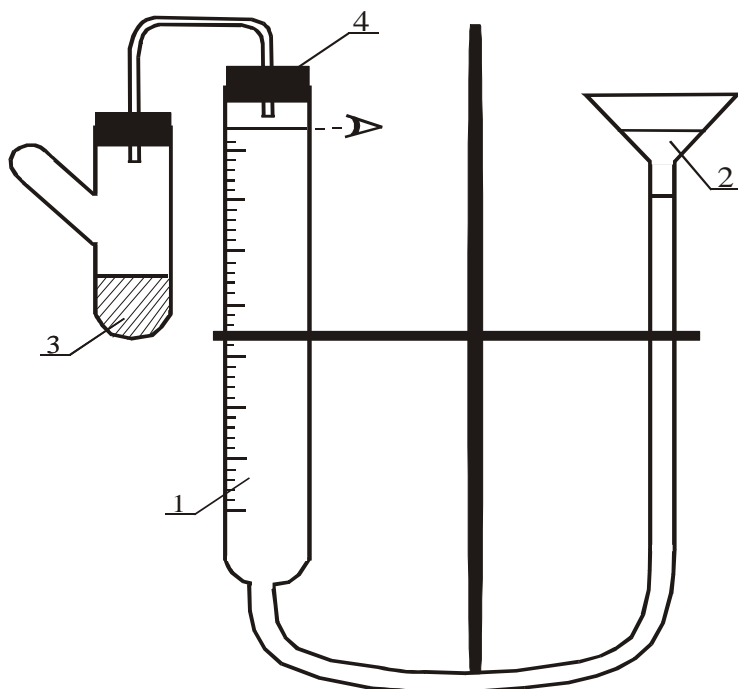


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### *4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]*

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{PV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$P$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

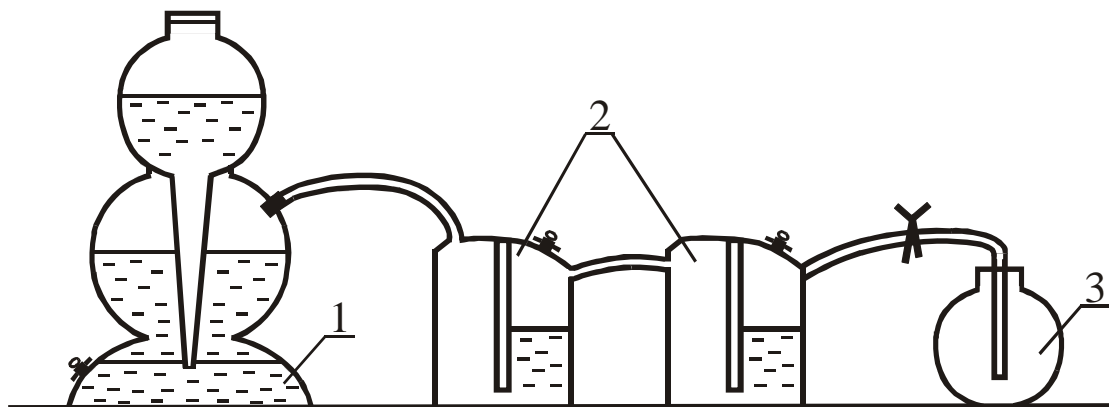


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при 21 °С и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При 27 °С и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при 39 °С и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при 27 °С кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу 1 м<sup>3</sup> воздуха при 17 °С и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

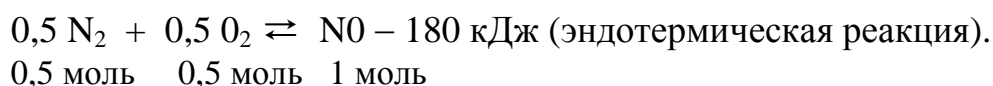
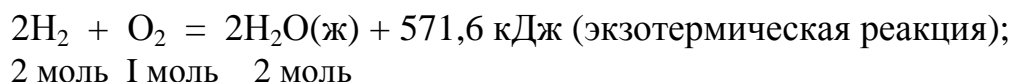
*Цель работы:* ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

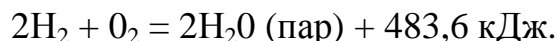
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термохимии рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

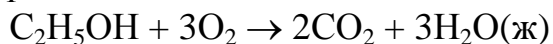
$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(пар)}}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр. исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0) \cdot$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

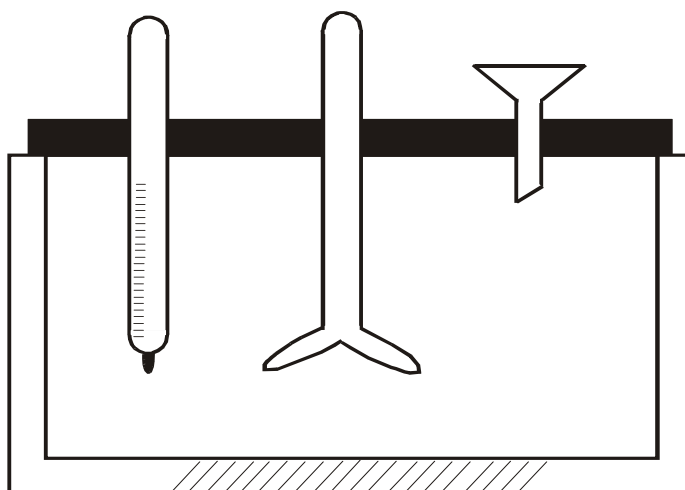


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

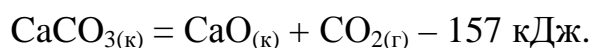
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

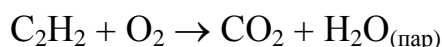
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



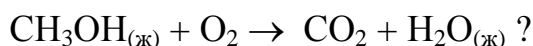
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



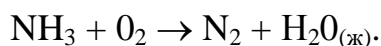
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

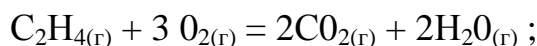


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

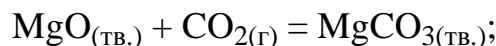
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж / моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

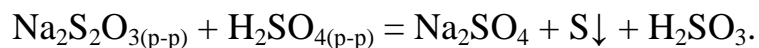
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### 6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

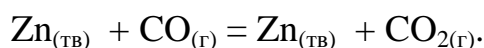
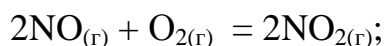
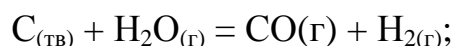
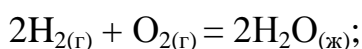
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

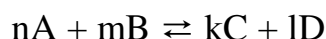
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

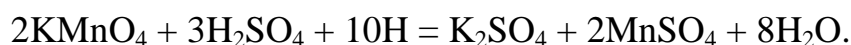
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

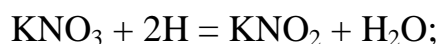
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



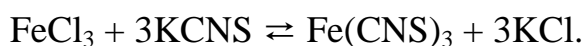
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

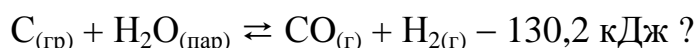
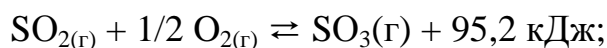
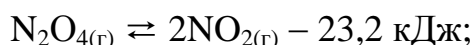


### 7.3. Содержание отчета

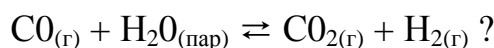
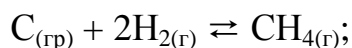
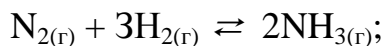
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C\%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C\% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  – число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  – число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса раствора X, г	Соль Y	Процентная концентрация C, %	Количество, г	Нормальность раствора C <sub>н</sub> , моль/л	растворенного вещества	
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/мл, то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить X мл раствора кислоты У, нормальность которой  $C_{\text{н}}$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления X мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_{\text{н}}$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема X и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация $C_H$ , моль/л	$\rho$ , мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $\text{AlCl}_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора КСІ при 40 °С (313 К) взято 50 г воды и 20 г КСІ. Какова растворимость КСІ в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Найти массу кристаллов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### 9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

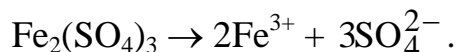
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

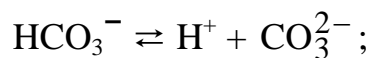
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



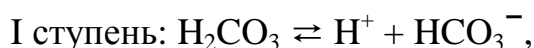
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

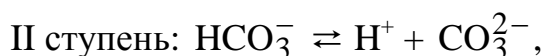


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

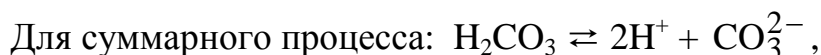
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



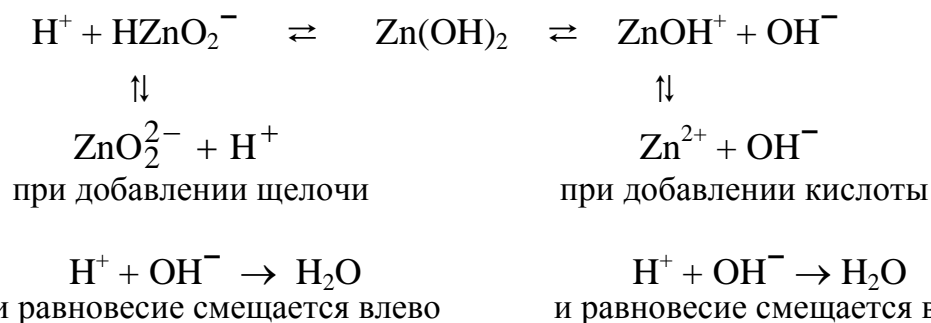
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



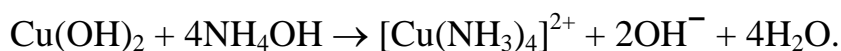
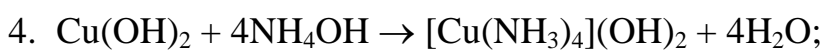
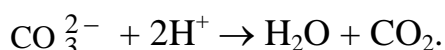
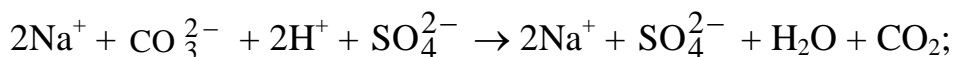
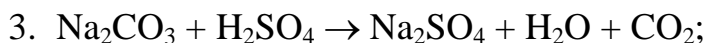
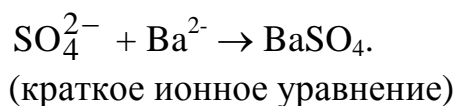
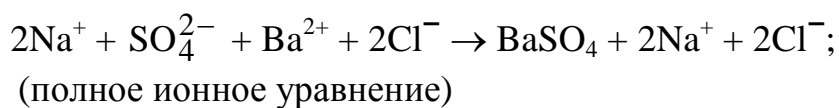
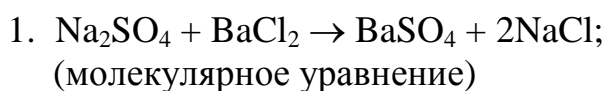
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

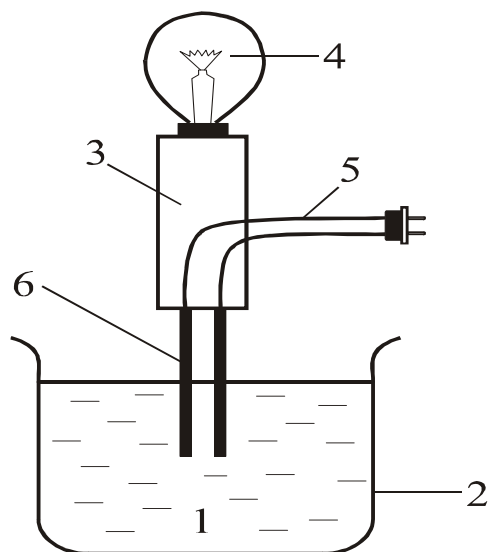


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не зажигается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить зажигание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### ***9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот***

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### ***9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита***

***Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.*** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

***Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.*** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### ***9.2.5. Ионообменные реакции***

***Образование слабого электролита.*** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

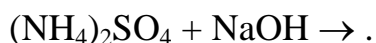
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

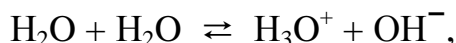
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

Индикатор	Среда (цвет и интервал рН)		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метилоранж	Оранжевый ( $4 > \text{pH} > 3,1$ ) Красный ( $\text{pH} < 3,1$ )	Желтый	Желтый
Лакмус	Красный ( $\text{pH} < 5$ )	Фиолетовый ( $8 > \text{pH} > 5$ )	Синий ( $\text{pH} > 8$ )
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-розовый ( $\text{pH} > 8$ ) Малиновый ( $\text{pH} > 9,8$ )

Часто пользуются индикаторной бумагой, на которую наносят индикатор. Универсальная индикаторная бумага может менять цвет в широком интервале рН, например, от  $\text{pH} = 1$  до  $\text{pH} = 14$ .

Второй способ – это определение рН с помощью прибора, он характеризуется высокой точностью. В лабораториях используют приборы рН-340, рН-262, ЭВ-74 и др.

Датчиком величины рН раствора (индикаторным электродом) служит стеклянный электрод, мембранная ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Внутри стеклянного электрода находится контактный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем хлорида серебра, опущенная в стандартный 0,1 М раствор HCl.

Разность потенциалов, возникающая на стеклянной мембране, является функцией разности концентрации ионов водорода в стандартном и исследуемом растворе. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом стандартного хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения (рис.5).

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель, с которыми связан датчик ДЛ-02, размещены в металлическом корпусе. Все ручки управления выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлен милливольтметр со шкалой  $\text{pH} = 1-14$ . Предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации измерения характеристик электродной системы при измерении температуры раствора. Настраивают рН-метр по буферным растворам.

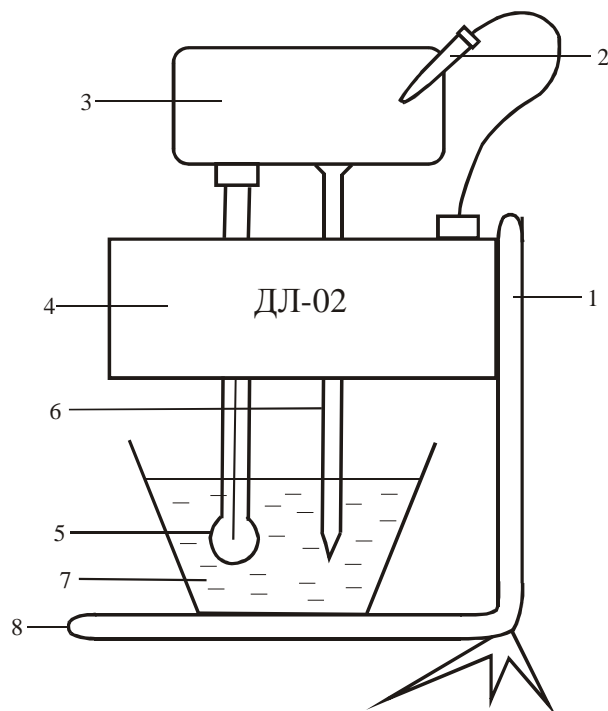


Рис. 5. Датчик ДЛ-02:

- 1 – штанга с треногой; 2 – стандартный хлорсеребряный электрод;  
 3 – бачок с насыщенным раствором КСI; 4 – защитные экраны;  
 5 – стеклянный электрод; 6 – электролитический ключ;  
 7 – стаканчик с исследуемым раствором; 8 – столик

### 10.1.3. Гидролиз солей

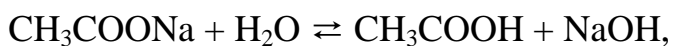
Гидролизом солей называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию малодиссоциируемых веществ.

В результате гидролиза солей меняется концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , поэтому растворы многих солей показывают кислую или щелочную реакцию среды.

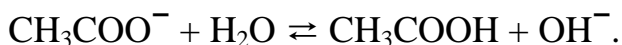
По отношению к гидролизу различают несколько типов солей:

1) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (протекает частично):

а) Анион слабой кислоты одновалентен:

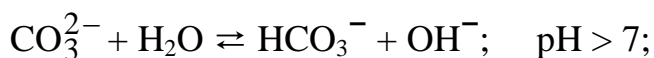
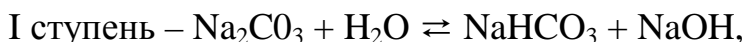


в ионном виде

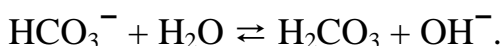
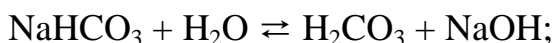


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

б) Анион слабой кислоты многовалентен, гидролиз протекает ступенчато:



II ступень обычно в нормальных условиях не протекает, она возможна в определенных условиях (нагревание, разбавление):

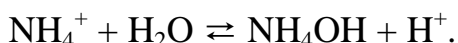
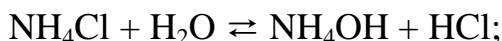


Количественной мерой гидролиза является константа гидролиза. Для первого типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}}}.$$

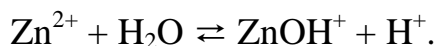
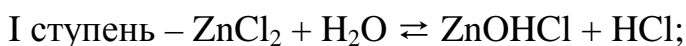
2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

а) Катион слабого основания одновалентен:

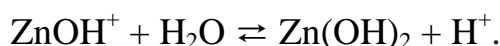


В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ , среда кислая.

б) Катион слабого основания многовалентен, гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по I ступени:



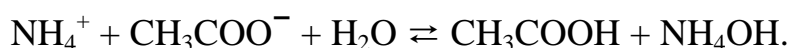
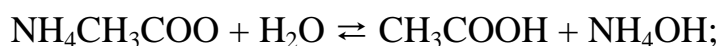
При определенных условиях (повышение температуры, разбавленные растворы) гидролиз может частично идти и по II ступени:



Для второго типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.осн}}}.$$

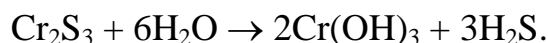
3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, протекает в значительной степени:



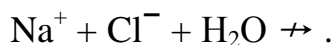
pH раствора близок к 7 и зависит от силы кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}} K_{\text{сл.осн}}}.$$

Иногда в случае образования осадка и газа гидролиз протекает до полного разложения соли, например:



4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, например:



Так как в продуктах реакции нет слабого электролита, то равновесие полностью смещено влево, т.е. гидролиз не происходит, раствор нейтрален, pH = 7.

## ***10.2. Экспериментальная часть***

### ***10.2.1. Приборы и реактивы***

Химические стаканы вместимостью 50 мл; pH-метр;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,1н),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (0,1 н),  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).



### ***10.2.2. Окраска индикаторов в различных средах***

Налить в шесть пробирок по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить в две из них раствор лакмуса, в две другие – метилоранж, в две последние – фенолфталеин (по несколько капель). Записать окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавить в пробирки с разными индикаторами по несколько капель щёлочи, в другие три пробирки – по несколько капель раствора соляной кислоты. Записать результаты в виде табл.7.

### ***10.2.3. Гидролиз солей. Определение рН среды с помощью рН-метра***

Вначале подготовить рН-метр к работе:

1. Подключить рН-метр в сеть 220 В с помощью сетевого шнура, включить прибор, повернуть ручку "Сеть" по часовой стрелке, при этом загорается контрольная лампочка. Прибору дать прогреться в течение 30 мин.

2. Ручку "Температура раствора" установить на значение температуры исследуемого раствора. Переключатель "Размах" зафиксирован в положении "15 рН".

3. Проверку и настройку рН-метра провести по одному из стандартных буферных растворов (например, с рН = 1,68; 3,56; 4,06; 6,86; 9,22). Применять буферный раствор, рН которого находится в том же диапазоне измерения, что и рН исследуемого раствора. Перед каждым погружением в стандартный или исследуемый раствор электроды тщательно промыть дистиллированной водой и чрезвычайно осторожно удалить избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. В стакан налить стандартный буферный раствор с соответствующим значением рН и опустить в него электроды.

4. Переключатель "Пределы измерения" установить на соответствующий диапазон измерения (например, в положение 1-2 рН, если буферный раствор имеет рН = 1,68 и т.д.). Переключатель "Размах" перевести в положение "ЗрН". Ручкой потенциометра "Еи" установить стрелку прибора на

деление шкалы, отвечающее значению рН стандартного раствора. Переключатель "Размах" установить снова в положение "15рН".

5. Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам: 4,06 – на диапазоне 2-5 рН; 6,88 – на диапазоне 5-8 рН; 9,22 – на диапазоне 8-11 рН. Проверить показания прибора по буферным растворам 1,66 и 9,22 рН на диапазоне 1-14 рН.

6. Для измерения рН исследуемого раствора поместить электроды в стакан, отметить показания стрелки по нижней шкале и после установления переключателей "Пределы измерений" и "Размах" на соответствующих диапазонах рН провести отсчет по верхней шкале прибора.

7. По окончании работы выключить прибор и отключить его от сети. Электроды промыть  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и оставить в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ . В пять стаканов налить по 10-15 мл: в первый стакан –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н), во второй –  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (1 н), в третий –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н), в четвертый –  $\text{ZnCl}_2$  (1 н), в пятый –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).

Измерить значения рН этих растворов с помощью рН-метра. Какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу? Составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.4. Взаимное усиление гидролиза солей***

К 5-6 каплям сульфата алюминия прибавить такой же объем карбоната натрия. Какой газ выделился и какой образовался осадок? Написать уравнение совместного гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.5. Влияние температуры на гидролиз***

К раствору ацетата натрия прилить 1-2 капли фенолфталеина. Заметить интенсивность окраски индикатора. Нагреть пробирку с раствором до кипения. Как изменилась интенсивность окраски индикатора? Объяснить полученный результат. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.3. Содержание отчета**

1. Название лабораторной работы.
2. Ее цель.
3. Отчет по опыту 10.2.2 представить в виде табл.7. Отчет по опыту 10.2.3 должен описывать устройство, принцип и порядок работы рН-метра, данные по рН различных солей представить в виде таблицы, составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  которого равна 10 моль/л ?
2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 6,3 ?
3. Определить рН растворов сильных электролитов:
  - а) 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha = 0,92$ );
  - б) 0,01 М раствора  $\text{KOH}$  ( $\alpha = 0,93$ ).
4. Определить рН 0,6 М раствора  $\text{HCl}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ).
5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Указать характер среды водных растворов этих солей.
6. Рассчитать константу гидролиза и рН водных растворов следующих солей:
  - а) 0,2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
  - б) 0,05 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## 11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с особенностями окислительно-восстановительных реакций, с важнейшими окислителями и восстановителями, приобрести навыки расстановки коэффициентов двумя методами.

#### *11.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР). Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который определяется числом общих электронных пар, смещенных от одного элемента (знак «плюс») к другому (знак «минус»). Если электронные пары не смещены, степень окисления равна нулю.

Процесс отдачи электронов в химическом процессе, приводящий к повышению степени окисления элемента, называется окислением, а элемент, теряющий электроны, – восстановителем. В роли восстановителей могут выступать нейтральные атомы металлов (K, Na, Al, Mg, Zn и др.), элементарные отрицательные ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  и др.), а также сложные анионы, молекулы, катионы металлов, в которых элемент проявляет одну из низких степеней окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.п.).

Процесс принятия электронов, приводящий к понижению степени окисления элемента, называется восстановлением, а элемент, принимающий электроны, – окислителем. В роли окислителя выступают простые вещества, образованные неметаллами ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , S и др.); катионы металлов, проявляющие одну из высоких степеней окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$  и др.), а также сложные анионы, содержащие элемент с максимальной степенью окисления ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  и т.п.).

Для расстановки коэффициентов в ОВР необходимо помнить основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

- 1) без процесса окисления невозможен процесс восстановления;
- 2) количество потерянных электронов должно быть равно количеству принятых;
- 3) количество одноименных атомов в левой части уравнения должно быть равно количеству таких же атомов в правой части этого уравнения .

Существует два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций ).

Последовательность решения ОВР методом электронного баланса та-кая.

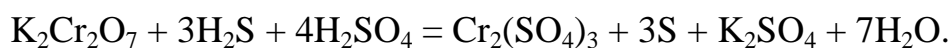
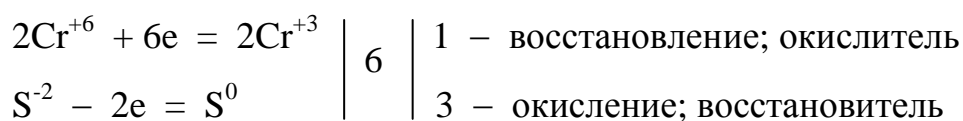
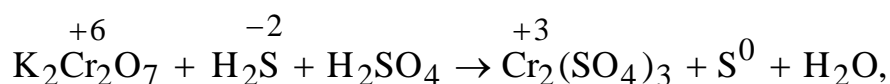
1. Определение степени окисления всех элементов в левой и правой частях схемы реакции и выявление элементов, изменивших степень окисления.

2. Составление схемы перехода электронов, нахождение окислителя и восстановителя.

3. Подобрать множители так, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым.

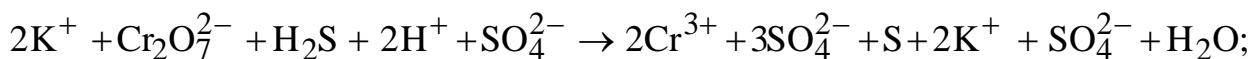
4. Расстановка коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления, затем – перед элементами, не изменившими степени окисления: катионами металлов, анионами кислотных остатков, атомами водорода. Проверка правильности решения – по числу атомов кислорода.

Например:

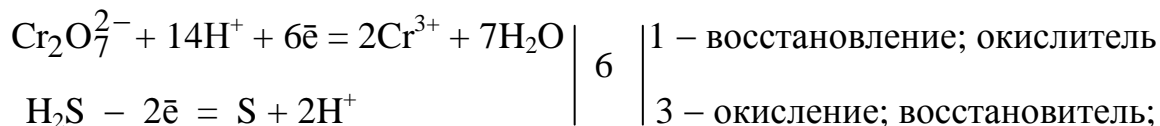


Особенности электронно-ионного уравнения заключаются в том, что подбор коэффициентов производится на основании составления полуреакций процесса окисления и восстановления. Для этого составляются:

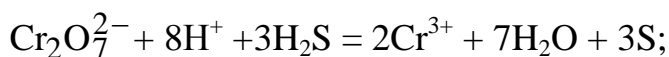
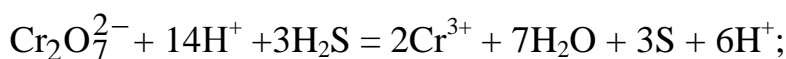
1) ионное уравнение реакции с учетом силы электролита и растворимости веществ:



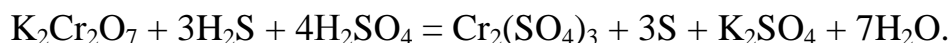
2) полуреакции:



3) ионное уравнение с коэффициентами:



4) полное молекулярное уравнение:



Для составления полуреакций необходимо знать правила стяжения:

1. В кислой среде недостаток кислорода компенсируется молекулами воды; в противоположной стороне ставятся катионы водорода.

2. В щелочной среде недостаток кислорода восполняется ионами  $\text{OH}^-$ , в противоположной стороне записывается вода.

3. В нейтральной среде:

а) если кислорода меньше слева, то применяется правило кислой среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{H}^+$ );

б) если кислорода меньше справа, то применяется правило щелочной среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{OH}^-$ ).

## **11.2. Экспериментальная часть**

### **11.2.1. Приборы и реактивы**

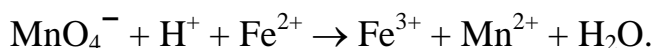
0,5 н растворы веществ:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ ; 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 н  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

### **11.2.2. Окисление ионов $\text{Cr}^{3+}$ перекисью водорода**

В пробирку налить 2-4 капли раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , прибавлять раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока выпавший первоначально осадок не растворится. К полученному хромиту в щелочной среде добавить несколько капель раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагреть до изменения окраски. Составить схему реакции и уравнять одним из методов. Сделать вывод о влиянии степени окисления на функцию восстановителя.

### **11.2.3. Окисление ионов $\text{Fe}^{2+}$ ионами $\text{MnO}_4^-$ в кислой среде**

В пробирку налить 5-6 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и столько же раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем по каплям прилить раствор соли железа  $\text{FeSO}_4$  до полного обесцвечивания раствора. Реакция выражается схемой:



В обесцвеченный раствор добавить несколько капель раствора роданида калия  $\text{KCNS}$ . Появление кроваво-красной окраски, характерной для раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , доказывает, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окислились в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Составить полное уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

### **11.2.4. Окислительные свойства дихромата калия**

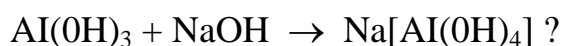
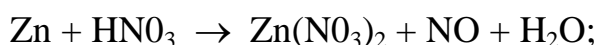
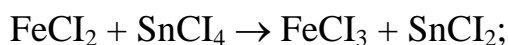
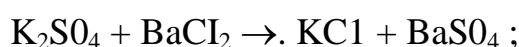
В четыре пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавить такой же объем раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). В первую пробирку прилить 4-5 капель раствора соли железа  $\text{FeSO}_4$ , во вторую – 4-5 капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в третью – 4-5 капель нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , в четвертую – 4-5 капель иодида калия  $\text{KI}$ .

### 11.3. Содержание отчета

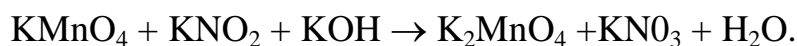
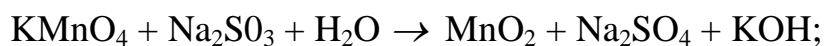
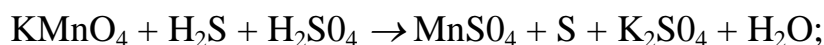
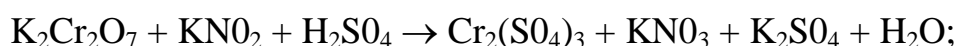
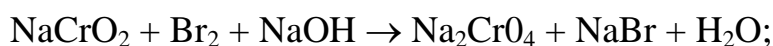
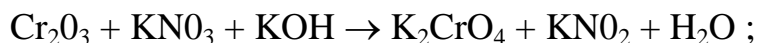
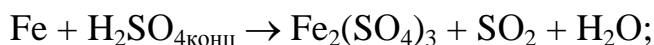
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 11.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

I. Какие из перечисленных реакций можно отнести к окислительно-восстановительным:



2. Уравнять следующие схемы химических реакций :



3. Рассчитать, сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с помощью 30 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$ .

4. Определить, какой объем 0,2 М раствора  $\text{I}_2$  можно восстановить 4 г  $\text{H}_2\text{S}$ .



## 12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Цель работы:** ознакомиться с работой гальванических элементов.

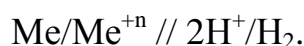
#### 12.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

При погружении металла в раствор на поверхности раздела возникает разность потенциалов за счет гидратации ионов металла и перехода их в раствор:

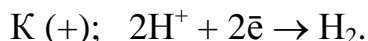
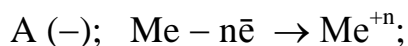


Разность потенциалов возникающего двойного электрического слоя называется электродным потенциалом, а после установления равновесия – равновесным электродным потенциалом. Его величина зависит от восстановительной активности металла, энтальпии гидратации, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Определить величину электродного потенциала металла прямым измерением невозможно. Поэтому используют компенсационный метод измерения. Для этого составляют гальванический элемент из исследуемого металла, погруженного в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормального водородного электрода.

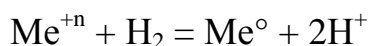
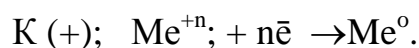
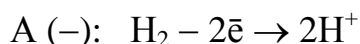
Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в энергию электрическую, называется гальваническим элементом. Электродный потенциал нормального водородного электрода принимается за нуль. Разность потенциалов гальванического элемента, у которого один полуэлемент – стандартный водородный электрод, а другой – металл в растворе своей соли, принимается за стандартный электродный потенциал металла ( $E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ). Схема гальванического элемента изображается так:



Если металл активный, то он выполняет роль анода, а водородный электрод – роль катода:



Стандартный электродный потенциал такого металла принимается со знаком "минус", а для металла, выполняющего роль катода, – со знаком "плюс".



Располагая металлы по возрастанию их стандартных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжения металлов:

Li/Li <sup>+</sup>	K/K <sup>+</sup>	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Na/Na <sup>+</sup>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>
-3,02	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,05	-0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	
-0,44	-0,25	-0,13	-0,126	0	+0,34	+0,8	

Чем более отрицательный потенциал, тем сильнее восстановительные свойства металлов. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем более сильными окислителями являются ионы металла.

При работе гальванических элементов роль анода выполняет металл, расположенный в ряду напряжений левее, а катода – правее. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – потенциал металла, помещенного в раствор своей соли, В;

E<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – число электронов, участвующих в данной электродной полуреакции;

C – концентрация ионов металла, моль/л.

ЭДС гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} .$$

## **12.2. Экспериментальная часть**

### **12.2.1. Приборы и реактивы**

Два батарейных стакана вместимостью по 200 мл, медная и цинковая пластины, U-образная трубка, заполненная раствором KCl с агар-агаром, потенциометр Р-307, нормальный элемент Вестона, растворы  $\text{CuSO}_4$  (1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (1 М),  $\text{CuSO}_4$  (0,1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (0,1 М).

### **12.2.2. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля**

1. Собрать гальванический элемент по схеме (рис.6):



Для этого сосуда промыть дистиллированной водой и наполнить до метки: один сосуд – 1 М раствором  $\text{ZnSO}_4$ , другой – 1 М раствором  $\text{CuSO}_4$ . Вставить в раствор  $\text{ZnSO}_4$  цинковый электрод, а в раствор  $\text{CuSO}_4$  -медный, растворы соединить электролитическим мостиком.

2.К зажимам 1 ( $X_1$ ) или 2 ( $X_2$ ) подключить электроды исследуемого элемента, соблюдая полярность .

3. Переключатель 21 установить в положение  $X_1$  или  $X_2$  в зависимости от того, к каким зажимам подключены электроды исследуемого элемента.

4. Включить дополнительное сопротивление нажатием кнопки 18 и последовательным вращением ручек 6, 7, 8, 9, 10, 11 декадных переключателей произвести грубое уравнивание (компенсирование) ЭДС исследуемого элемента до установления стрелки гальванометра в нулевое положение.

5. Выключают кнопку 18 и включают кнопку 19, последовательным вращением указанных выше ручек декадных переключателей производят точное уравнивание ЭДС исследуемого элемента.

6. Значение ЭДС исследуемого элемента отсчитывают по цифрам в окошках 12-17. Для этого цифровые значения в окошках умножают на множитель, стоящий у окошка, и полученные данные суммируют.

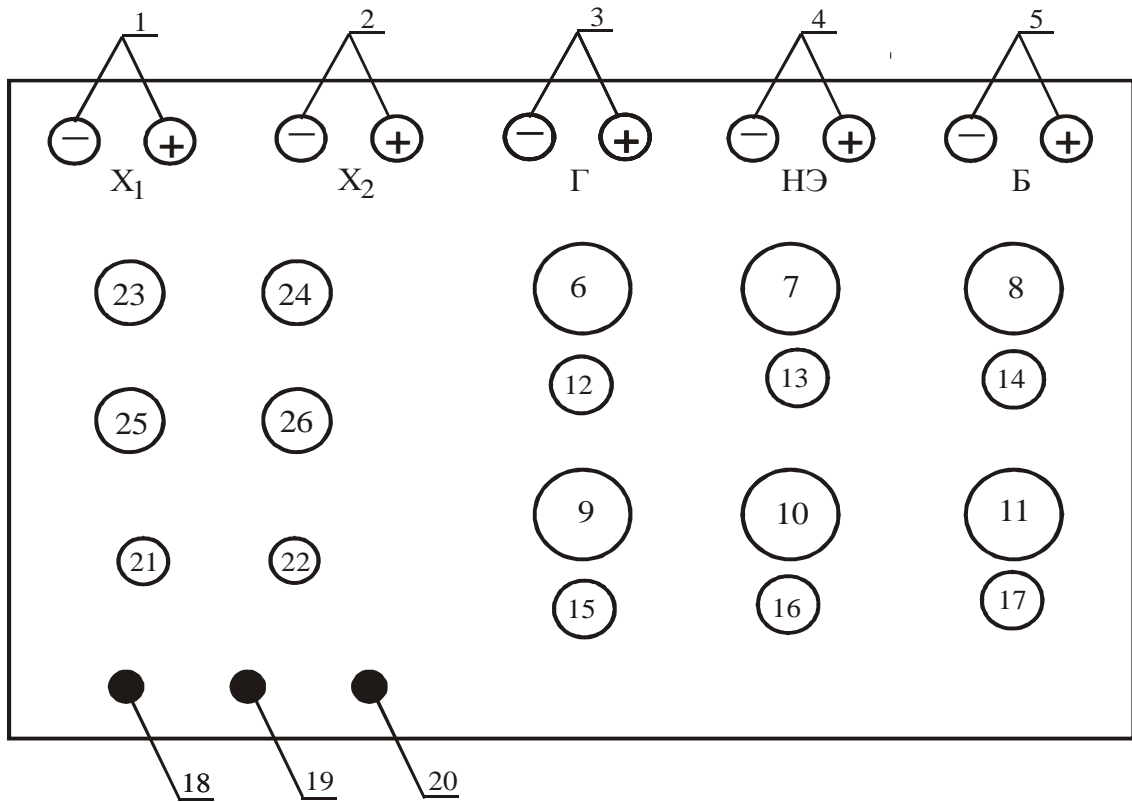


Рис. 6. Панель потенциометра Р-307:

1 и 2 – зажимы исследуемого гальванического элемента ( $X_1$  и  $X_2$ ); 3 – зажимы гальванометра; 4 – зажимы нормального элемента (НЭ); 5 – зажимы батарей (Б); 6-11 – ручки декадных переключателей; 12-17 – числовые значения ЭДС для шести декадных сопротивлений; 18 – кнопка для включения дополнительного сопротивления; 19 – кнопка для включения декадных сопротивлений; 20 – кнопка для успокоения колебания стрелки гальванометра; 21 – ручка переключателя для включения нормального элемента и исследуемого элемента; 22 – ручка переключателя для установки числового значения ЭДС нормального элемента при заданной температуре; 23 и 24 – ручки для грубой настройки потенциометра по рабочему току; 25 и 26 – ручки для точной настройки потенциометра по рабочему току

Результаты измерения заносят в табл.8.

Таблица 8

Элемент	ЭДС элемента, В		Ошибка	
	$E_{\text{экс}}$	$E_{\text{теор}}$	абсолютная	относительная
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1 М)//CuSO <sub>4</sub> (1 М)/Cu				
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (0,1 М)//CuSO <sub>4</sub> (0,1 М)/Cu				

7. Из сосуда выливают 1 М раствор ZnSO<sub>4</sub> и 1 М раствор CuSO<sub>4</sub>, электроды промывают дистиллированной водой, а затем сосуда заполняют до метки 0,1 М растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. ЭДС элемента измеряют компенсационным методом.

### **Обработка результатов**

1. Вычислить теоретическое значение ЭДС элементов, приведенных в таблице, по уравнению Нернста.

2. Вычислить абсолютную ошибку по формуле  $\Delta E = E_{\text{экс}} - E_{\text{теор}}$ .

3. Рассчитать относительную ошибку ЭДС элемента по уравнению

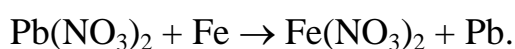
$$\% \Delta E = \frac{\Delta E \cdot 100}{E_{\text{теор}}}$$

### **12.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **12.4. Задачи для самостоятельного решения**

I. Написать схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит окислительно-восстановительная реакция:



2. При какой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала (ответ 0,3 моль/л)?

3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,236 В. Вычислить концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  (в молях на литр).

4. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, в котором  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л, а  $[Ni^{2+}] = 0,1$  моль/л.

5. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

6. При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (моль на литр) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода ?

7. Какой гальванический элемент называется концентрационным ? Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы  $AgNO_3$ .

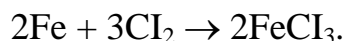
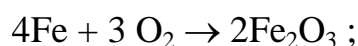
## 13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть механизм и условия протекания электрохимической коррозии, провести сравнение с химической коррозией.

### *13.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

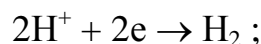
Коррозией называют разрушение металла под действием окружающей среды. Коррозия по механизму протекания делится на химическую и электрохимическую. Химическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролита-

ми. Почти все металлы при повышенной температуре реагируют с кислородом, галогенами, серой, сернистым газом. Примеры химической коррозии:

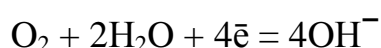


Большинство металлов, соприкасаясь с электролитом – водными растворами солей, кислот, оснований, способны проводить электрический ток. Так как в машиностроении применяются неоднородные металлы (сплавы), содержащие примеси, то создаются условия для работы гальванического элемента. В возникшей микрогальванопаре роль анода выполняет участок с более отрицательным электродным потенциалом, а катода – с более положительным потенциалом. Анодные участки гальванических пар подвергаются разрушению, а на катодных участках происходит восстановление окислителей – деполяризаторов. Наиболее часто встречаются два вида катодного процесса:

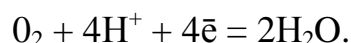
1) восстановление ионов водорода – коррозия с водородной деполяризацией:



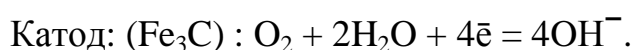
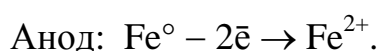
2) восстановление молекул кислорода в нейтральной, щелочной средах:



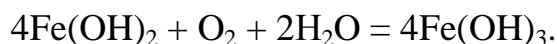
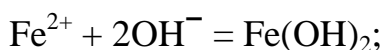
и в кислой среде:



Это коррозия с кислородной деполяризацией. Типичным случаем коррозии с поглощением кислорода может служить ржавление технического железа (чугунов) во влажном воздухе. Роль анода выполняет железо,  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44\text{В}$ , а катода – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , электродный потенциал которого более положителен.



Продуктом коррозии является гидроксид железа (II), постепенно окисляющийся до гидроксида железа (III):



Все применяемые способы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- 1) различные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- 2) обработка среды, в которой находится металл (ингибиторы);
- 3) электрохимические методы (протекторная, катодная защиты).

## ***13.2. Экспериментальная часть***

### ***13.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы: HCl (0,1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2н), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; металлы: Zn, Cu, Al, Fe, Sn.

### ***13.2.2. Влияние образования гальванической пары на коррозию металла***

1. Налить в пробирку немного 0,1н раствора соляной кислоты и погрузить в него кусочек цинка. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к цинку. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе проволочкой к цинку и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии. В каком случае процесс протекает интенсивнее?

2. Налить в пробирку немного 2н раствора серной кислоты и погрузить в него кусочек алюминия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к алюминию. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе про-



волочкой к алюминию и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии.

### ***13.2.3. Коррозия оцинкованного и луженого железа***

В две пробирки налить до половины объема дистиллированной воды и добавить по 5-6 капель 2н раствора серной кислоты и красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  (эта соль является чувствительным реактивом на присутствие в растворе ионов  $Fe^{2+}$ , с которыми образует интенсивное окрашенное соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – турнбулеву синь). В одну из пробирок опустить железную проволоку, соединенную с цинком, в другую – железную проволоку, соединенную с оловом. Наблюдать через некоторое время изменение окраски в одной из пробирок. Чем это объясняется? Почему в другой пробирке синее окрашивание не появляется? Составить уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

### ***13.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***13.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Чем отличается коррозия технического железа в кислой среде от коррозии его в нейтральной среде?
2. Какие металлы интенсивно разрушаются в щелочной среде?
3. Как протекает коррозия железа, покрытого никелем, в атмосфере при нарушении целостности покрытия?
4. В каком случае коррозия протекает интенсивнее: при контакте железа с никелем или с оловом, в нейтральной или кислой средах?

5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром ? Почему ? Составить уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии ?

6. Составить уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары «алюминий-железо». Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях ?

7. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии ?

8. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты стального корпуса судна: магний, алюминий, медь ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии ?

9. Как происходит атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия ? Составить уравнения анодного и катодного процессов.

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях ?

## **14. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13**

### **ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

**Цель работы:** рассмотреть процессы, протекающие при электролизе на металлических и инертных электродах.

#### **14.1. Краткие теоретические сведения [1; 2, с.293-304]**

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием внешнего источника постоянно-

го тока. Сущность процесса электролиза заключается в восстановлении на катоде и в окислении на аноде. Электроды, на которых происходит разряд ионов, могут быть нерастворимыми (графит, платина) и растворимыми (цинк, медь, никель).

Различают электролиз растворов и расплавов. Рассмотрим электролиз водного раствора соляной кислоты, осуществляемый в электролизере (рис.7).

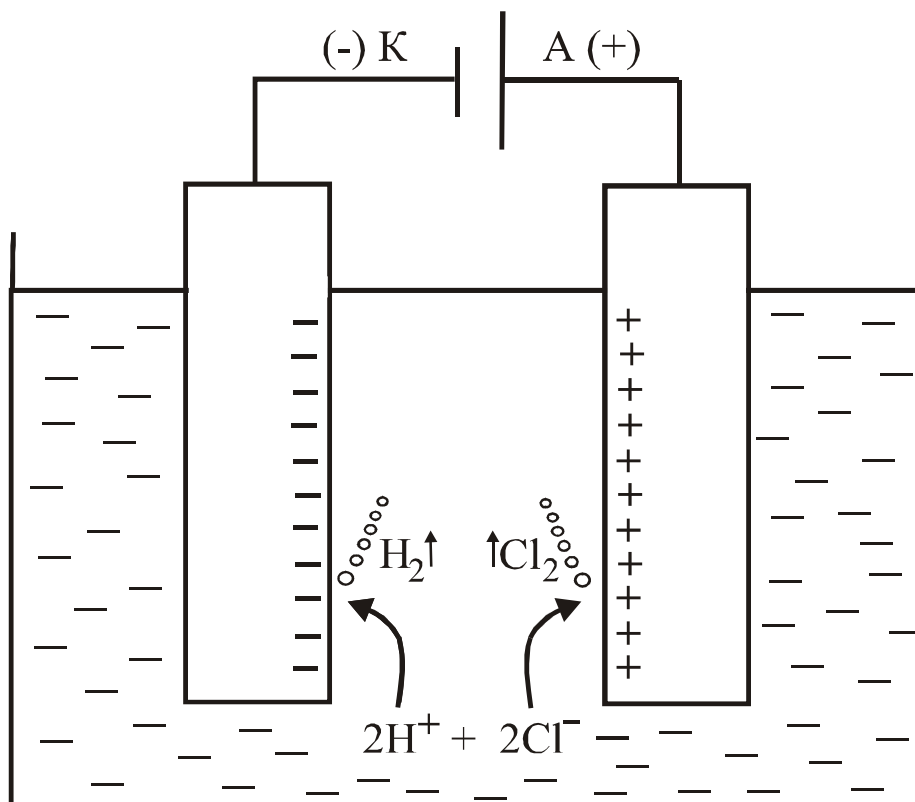
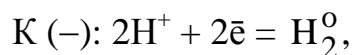
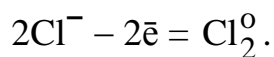


Рис.7. Электролизная ванна

Катионы водорода, образующиеся при диссоциации соляной кислоты ( $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются:



а ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , притягиваясь к аноду, отдают ему электроны и окисляются:



Разность потенциалов, равная по величине ЭДС возникшего гальванического элемента, которую необходимо приложить извне для того, чтобы начал протекать электролиз, называется напряжением разложения ( $E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$ ). Дополнительное напряжение, которое необходимо приложить для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением  $\eta$ . Последнее вызывается затрудненностью разрядки того или иного иона при данных условиях электролиза. Оно зависит от природы ионов, материала электрода, состояния поверхности электрода, состава электролита, температуры и других факторов:

$$\eta = E_{\text{разл}}^{\text{реальн}} - E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$$

При разрядке ионов металлов перенапряжение – очень малая величина. Значительных величин оно достигает при разрядке водорода и кислорода. Последовательность разрядки ионов при электролизе такова:

1. На катоде – в первую очередь восстанавливаются ионы с более положительным потенциалом разложения (в силу высоких значений перенапряжения выделения водорода становится возможным восстановление из водных растворов всех металлов, стоящих в ряду напряжений после алюминия).

2. На аноде – окисляются частицы, имеющие более отрицательный потенциал разложения, в такой последовательности:

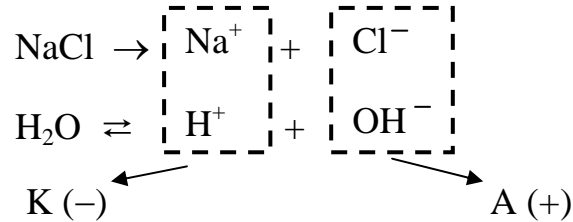
	$S^{2-}/S^0$ ;	$2I^-/I_2^0$	$2Br^-/Br_2^0$	$2Cl^-/Cl_2^0$	$2OH^-/O_2^0 + 4H^+$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	0,48	0,53	1,07	1,36	1,7

	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$2F^-/F_2^0$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	2,01	2,5	2,6	2,85

То есть из водного раствора могут окисляться на аноде только ионы бескислородных кислот, ионы кислородсодержащих кислот и ион фтора в

присутствии воды не окисляются. В случае растворимого анода окисляется материал анода.

Например, электролиз водного раствора NaCl (электроды нерастворимые, из графита) записывается так:



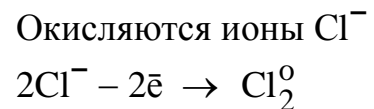
$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+}^{\circ} = -2,72 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}}^{\circ} = 1,36 \text{ В};$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{H}^+];$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,7 \text{ В}$$

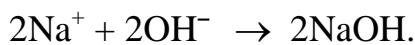
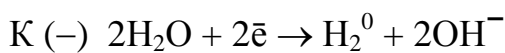
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} = 0,00 + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В};$$



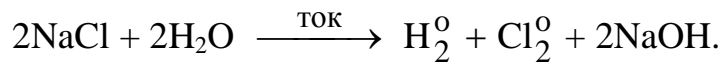
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} + \eta_{\text{H}_2}(\text{С});$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = -0,41 - 0,6 = -1,01 \text{ В}.$$

Восстанавливаются ионы водорода, но так как их мало, восстанавливается вода:



Итоговое уравнение электролиза –



Количество выделившегося на электроде вещества легко определяется на основании законов Фарадея. Математическое выражение законов Фарадея записывается в виде уравнения

$$m = \mathcal{E}_m \frac{I t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$\mathcal{E}_m$  - эквивалентная масса вещества, г/моль;

$I$  – сила тока, А;

$t$  - время электролиза, с;

$F$  – число Фарадея,

$$F = N_A \bar{e} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

## **14.2. Экспериментальная часть**

### **14.2.1. Приборы и реактивы**

U-образная трубка (рис.8); два угольных электрода, один электрод медный; 0,5 М растворы  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

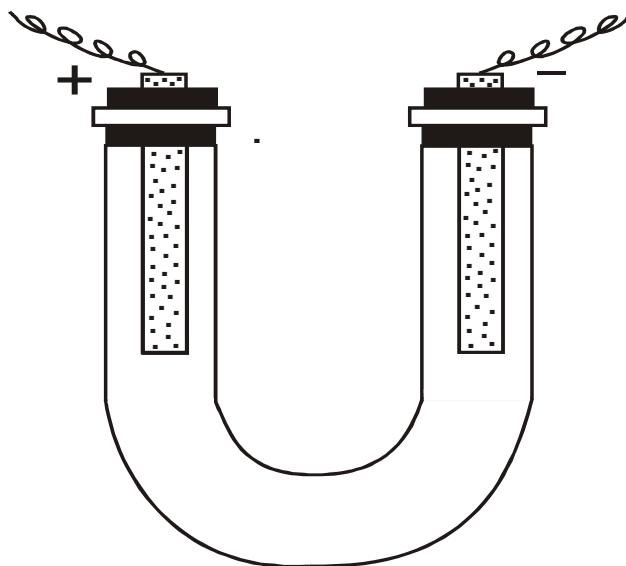


Рис.8. Прибор для электролиза (угольные электроды)

### **14.2.2. Электролиз раствора хлорида меди**

Налить в U-образную трубку раствор хлорида меди (II), вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Рассмотреть продукты электролиза. Как изменился катод? В колено трубки, где находится анод, прилить 2-3 капли раствора, содержащего крахмал и иодид калия. Что наблюдается? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. После опыта электроды тщательно вымыть.

### ***14.2.3. Электролиз раствора иодида калия***

Налить в U-образную трубку 0,5 М раствор KI, к которому прибавить 3-4 капли фенолфталеина. Вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Какой газ выделяется на катоде? От чего изменилась окраска фенолфталеина в катодном пространстве? В анодное пространство ввести 2-3 капли раствора крахмала. Как изменяется его окраска? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.2.4. Электролиз раствора сульфата натрия***

В U-образную трубку налить 0,5 М раствора сульфата натрия, к которому прибавлено 3-4 капли раствора нейтрального лакмуса. Погрузить в оба колена трубки угольные электроды, пропускать ток 5-10 мин. Наблюдать выделение пузырьков газа на электродах и изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемые изменения окраски индикатора. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Электроды промыть.

### ***14.2.5. Электролиз раствора серной кислоты с медным анодом***

В U-образную трубку налить 1 М раствор  $H_2SO_4$ , опустить в одно колено трубки угольный электрод, в другое – медный. Угольный электрод соединить с катодом, а медный – с анодом источника тока. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Наблюдать выделение газа на катоде. Почему в растворе электролита появляется голубая окраска? Что происходит с анодом? Какой металл начинает осаждаться на катоде через определенный промежуток времени? Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Рисунки приборов.

### ***14.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе водных растворов солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , если электроды угольные?

2. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , если: а) анод и катод – из угля; б) катод – из угля, анод – из меди?

3. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равны объемы газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде ?

4. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 40 мин, если сила тока равна 1,2 А ?

5. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор  $\text{AgNO}_3$  для выделения 0,27 г серебра ?

6. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за один час выделяет 0,55 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу металла.

7. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора  $\text{KOH}$  в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А ? Объем газа измерен при  $27^\circ\text{C}$  и  $1,0173 \cdot 10^5$  Па.

8. Составить уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ . Вычислить массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).



9. При электролизе растворов  $MgSO_4$  и  $ZnCl_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном катоде выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделилась на другом катоде, на анодах ?

10. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия ?

11. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $AgNO_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 40 мин? Составить уравнения процессов, происходящих на графитовом катоде и серебряном аноде.

12. При электролизе водного раствора  $Cr_2(SO_4)_3$  током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводился электролиз ?

## 15. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с методами получения и важнейшими свойствами комплексных соединений.

#### *15.1. Краткие теоретические сведения [1, с.582-606]*

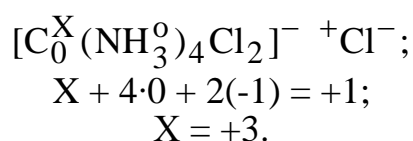
Комплексными называются соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Примерами могут служить: тетраамин меди (II) гидроксид  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , гексагидроксоалюминат натрия  $Na_3[Al(OH)_6]$ .

Центральный ион ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) называется комплексообразователем. Лучшие комплексообразователи – это ионы и атомы d-, f- и некоторых p-элементов.

Частицы, координирующиеся вокруг комплексообразователя, называются лигандами. Ими могут быть нейтральные молекулы (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO и др.); отрицательно заряженные ионы (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и частицы более сложного состава или сочетание отрицательно заряженных ионов и нейтральных молекул. В случае нейтральных лигандов комплекс является катионным: [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в случае отрицательных – анионным K<sub>2</sub><sup>+4</sup>[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Комплекс может быть нейтральным [Fe<sup>0</sup>(CO)<sub>5</sub>]<sup>0</sup>, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>0</sup>.

Число лигандов зависит от химической природы комплексообразователя и лигандов, соотношения радиусов центрального атома и лигандов, их зарядов и называется координационным числом (КЧ). Более часто встречаются КЧ=2, 4, 6 (соответственно с симметрией линейной, тетраэдрической, октаэдрической). Так, КЧ = 2 имеют Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>; КЧ=4 – Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>; КЧ=6 – Al<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и др.

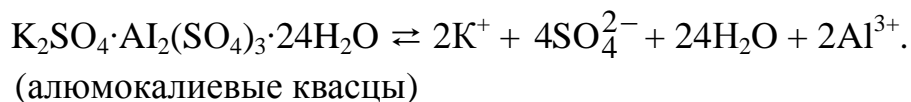
Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу. Частицы, не вошедшие в состав комплексного иона, составляют внешнюю сферу. Для определения заряда комплексообразователя необходимо определить заряд внешней сферы, затем установить заряд лигандов:



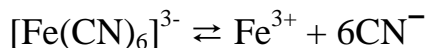
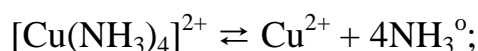
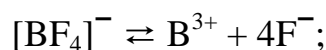
При растворении комплексного соединения в воде происходит диссоциация по месту ионной связи (сильный электролит, α > 30 %):



При диссоциации двойных солей в растворе обнаруживаются все составляющие ионы:



Однако комплексные ионы обладают различной степенью прочности. В зависимости от этого происходит диссоциация комплексного иона:



(по типу слабых электролитов, ступенчато).

Количественно диссоциация комплексного иона описывается константой нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3^0]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-14};$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-44}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион. В данном случае комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  более прочен, чем ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### ***15.2. Приборы и реактивы***

Растворы:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ (конц),  $\text{KI}$  (2н),  $\text{NaOH}$  (2н),  $\text{NH}_4\text{OH}$ (конц),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , изоамиловый спирт.

### ***15.3. Образование катионного комплекса***

Налить в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака в воде до полного растворения осадка вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Отметить цвет осадка и окраску полученного раствора. Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.4. Образование комплексного аниона**

Налить в пробирку несколько капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить немного раствора  $\text{KI}$ , к образовавшемуся осадку  $\text{HgI}_2$  добавить избыток иодида калия до полного растворения осадка вследствие образования комплексного аниона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Отметить изменение цвета. Написать молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.5. Электролитическая диссоциация комплексных соединений и двойных солей**

В одну пробирку внести 4-5 капель желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в другую – 4-5 капель раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В обе пробирки влить по 1-2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В какой из пробирок выпал черный осадок  $\text{FeS}$ ? Для проверки наличия в растворе двойной соли иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaOH}$  (2н) и нагреть на слабом пламени горелки. Поднести к отверстию пробирки (не касаясь ее краев) красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  проверить раствором хлорида бария. Появляется ли белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ? Написать уравнения электролитической диссоциации двойной и комплексной соли. Какой вывод можно сделать из этого опыта?

#### **15.6. Сравнение прочности комплексных ионов**

Налить в пробирку немного раствора  $\text{CoCl}_2$  и прибавить к нему несколько капель концентрированного раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Наблюдать появление синей окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .

Разбавляя понемногу раствор водой, заметить возвращение розовой окраски. Чем объясняется такое изменение цвета? Согласуется ли вывод со

значением константы нестойкости иона  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  ( $K_n = 2 \cdot 10^{-5}$ ) ? Прилить к раствору комплексной соли немного изоамилового спирта, энергично встряхнуть. Образуется синее кольцо над розовым раствором. Как объясняется наблюдаемое ? Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

### 15.7. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 15.8. Упражнения для самостоятельной работы

1. Определить степень окисления и координационное число комплекссообразователя в следующих комплексных соединениях:

- а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$  ;
- б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  ;
- в)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$  ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений:

- а)  $[\overset{+3}{\text{Bi}}\text{I}_4]$  ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$  ;
- б)  $[\overset{+2}{\text{Pd}}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Hg}}\text{Br}_4]$ ;
- в)  $[\overset{+3}{\text{Au}}\text{Cl}_4]$ ,  $[\overset{+}{\text{Ag}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .

3. Написать координационные формулы следующих соединений, комплекссообразователь которых имеет координационное число, равное шести:

- а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ ;  
 б)  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4(\text{NH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

4. Написать уравнения электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Написать выражение константы нестойкости для комплексных ионов:

- а)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ;  
 б)  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;  
 в)  $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

5. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CuSO}_4$ ;  
 б)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{FeSO}_4$ ;  
 в)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{AgNO}_3$ ,

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

6. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{CN}^-$  больше? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

7. Написать выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$ . Зная, что они соответственно равны  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , указать, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов  $\text{Ag}^+$ .

## 16. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** ознакомиться со свойствами типичных металлов.

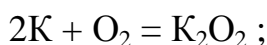
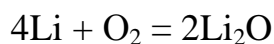
#### 16.1. Краткие теоретические сведения [1, с.530-542; 2, с.241-225]

Металлы – это химические элементы, имеющие на внешнем энергетическом уровне небольшое количество электронов, а поэтому способные выступать в роли восстановителя. Металлами являются элементы s-, d-, f-семейств (кроме водорода и гелия), а также некоторые p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb).

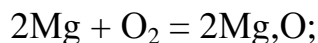
Химическая активность металла зависит от строения его атома и значения электродного потенциала металла, т.е. от положения его в ряду напряжения (см. лабораторную работу 11).

**Отношение металлов к кислороду воздуха и к другим окислителям.** По отношению к кислороду металлы можно разделить на четыре основные группы:

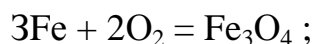
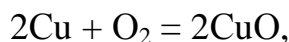
а) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха при обычных условиях и образующие оксиды и пероксиды (щелочные и щелочно-земельные металлы):



б) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха с образованием тонкой оксидной пленки, которая защищает металл от дальнейшего окисления (Mg, Al, Co, Ni, Cr, Zn):

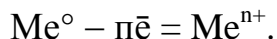


в) металлы, окисляющиеся только при нагревании (Fe, Cu, Hg и др):

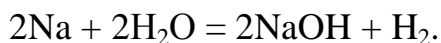


г) металлы, которые не окисляются кислородом воздуха (Ag, Au, Pt, Ir).

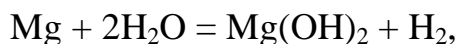
Металлы могут соединяться при определенных условиях с галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и другими простыми веществами. Во всех этих реакциях металл выступает в роли восстановителя:



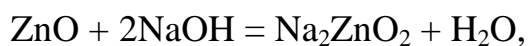
**Отношение металлов к воде.** Активные (щелочные и щелочно-земельные) металлы разлагают воду с выделением водорода и образованием щелочей при обычных температурах:



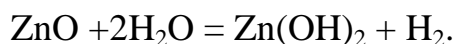
Менее активные металлы, защищенные оксидной пленкой, при обычных условиях практически не вытесняют водород в результате образования плохо растворимых гидроксидов. Взаимодействие возможно либо при нагревании:



либо при снятии оксидной пленки с помощью щелочи, если гидроксид амфотерен:



тогда



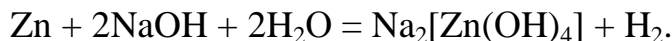
Полученный гидроксид растворяется в щелочи:



и не препятствует протеканию реакции металла с водой.

Металлы малоактивные, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Hg, Ag, Au), а также близко расположенные к водороду (Sn, Pb), не вытесняют его из воды.

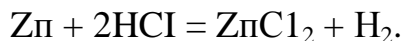
**Отношение металлов к водным растворам щелочей.** С растворами щелочей реагируют металлы, оксиды, гидроксиды которых носят амфотерный характер (Zn, Al, Sn и др.). Механизм взаимодействия практически был рассмотрен на примере растворения цинка. Итоговое уравнение имеет вид





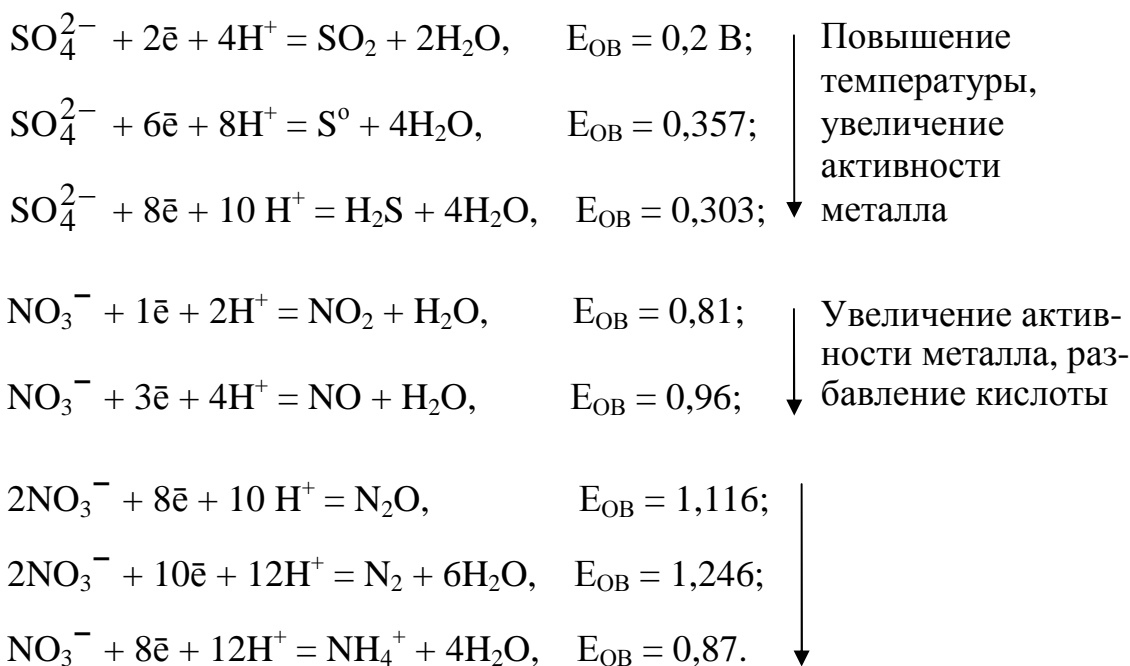
**Отношение металлов к кислотам.** Кислоты можно разделить на две группы по отношению к металлам:

1. Кислоты, в которых роль окислителя выполняют ионы водорода ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ), а поэтому реагируют они с выделением водорода только с металлами, стоящими в ряду напряжения левее водорода. Это растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленной и других кислот, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированной и  $\text{HNO}_3$  разбавленной и концентрированной:



2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная и  $\text{HNO}_3$  концентрированная и разбавленная, в которых роль окислителя выполняет ион кислотного остатка.

Продукты восстановления зависят от активности металлов, температуры, степени разбавления кислоты:



Такие металлы, как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ , пассивируются под действием холодных концентрированных серной и азотной кислот:

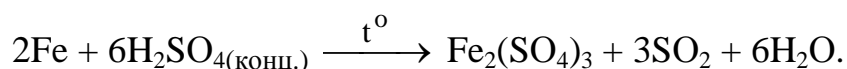


В результате образования оксидной пленки дальнейший процесс невозможен.

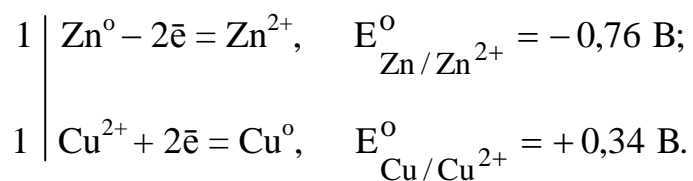
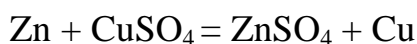
Такие металлы растворяются либо в кислотах средней концентрации:



либо при нагревании:



**Отношение металлов к растворам солей.** Металлы, стоящие левее в ряду напряжения, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей, так как первые имеют более отрицательное значение электродного потенциала:



## **16.2. Экспериментальная часть**

### **16.2.1. Приборы и реактивы**

Фарфоровая чашка, воронка, щипцы, пробирки, спиртовая горелка, держатели, металлический натрий, магний, алюминий, цинк, железо, медь (в гранулах, стружках или в порошке), фенолфталеин (спиртовый раствор), 2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированная, HNO<sub>3</sub> (ρ = 1,4), HNO<sub>3</sub> (1:1), 40%-й раствор NaOH, растворы CuSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### **16.2.2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха**

а) Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель, взять тигель щипцами и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Взять щипцами кусочек магниевой ленты и зажечь ее в пламени горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

### **16.2.3. Действие воды на металлы**

В три пробирки налить по 1-2 мл воды и по 2-3 капли фенолфталеина. Поместить в первую пробирку кусочек натрия, осушенного от керосина, и накрыть воронкой, во вторую – порошок магния, в третью – порошок меди. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод об активности металлов.

### **16.2.4. Действие кислот на металлы**

#### 1. Действие разбавленной серной и соляной кислот

- а) В три пробирки поместить (порознь) кусочки цинка, алюминия и железа. Прилить по несколько капель разбавленной серной кислоты (2н). Объяснить разницу в скорости выделения водорода. Какой ион является окислителем?
- б) Повторить опыт, заменив серную кислоту раствором соляной кислоты. Какой ион является окислителем? Написать уравнения реакций.

#### 2. Действие концентрированной серной кислоты (работать под тягой!)

- а) В пробирку поместить кусочек меди и прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, нагреть. Наблюдать выделение сернистого газа и образование голубого раствора соли меди. Написать уравнение реакции. Указать окислитель, восстановитель.
- б) В пробирку поместить кусочек цинка, прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, подогреть. Наблюдать желтый налет серы на стенках пробирки и выделение сернистого газа. Проверить, не выделяется ли сероводород, для чего взять полоску фильтровальной бумаги, смочить раствором соли свинца и опустить в пробирку, нагреть. Если бумага почернеет от образовавшегося на ней черного сульфида свинца, значит  $H_2S$  образовался. Написать уравнения реакций. Указать окислитель.

#### 3. Действие концентрированной и разбавленной азотной кислоты на металл (работать под тягой!)

В две пробирки поместить по кусочку меди, прилить в первую пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты, во вторую – разбавленного раствора азотной кислоты и нагреть. Наблюдать выделение бурого газа (диоксид азота) в первой пробирке и выделение бесцветного газа (оксид азота), буреющего на воздухе, во второй пробирке. Написать уравнения реакций. Указать окислитель, восстановитель.

#### ***16.2.5. Действие растворов солей на металлы***

В три пробирки налить по несколько капель растворов солей сульфата меди, хлорида магния и нитрата свинца. Добавить в каждую пробирку по кусочку цинка. Отметить, где произошли изменения. Написать уравнения реакции. Сделать вывод, какие металлы могут вытеснять другие из растворов их солей.

#### ***16.2.6. Действие раствора щелочи на металлы***

В две пробирки налить по 10-15 капель 40%-го раствора щелочи NaOH, в одну всыпать немного цинковой пыли, в другую – порошок алюминия, слегка нагреть. Наблюдать выделение водорода. Написать уравнения реакций по стадиям.

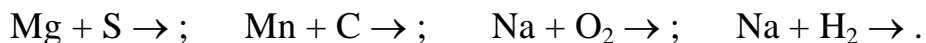
### ***16.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### ***16.4. Упражнения для самостоятельной работы***

I. Написать уравнения реакций окисления следующих металлов элементарными окислителями и указать условия их протекания:



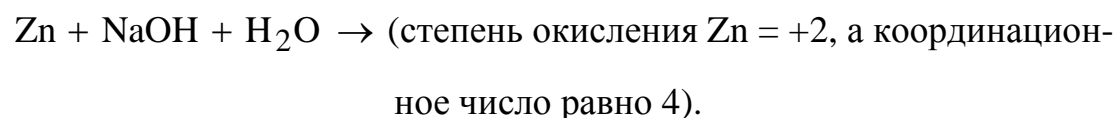
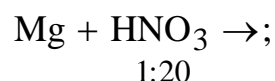
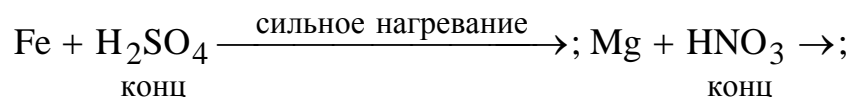
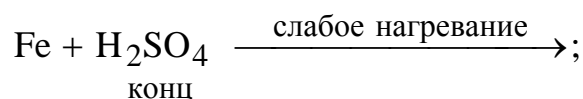
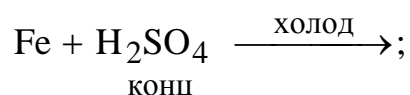


Дать названия полученным веществам.

2. Написать уравнения реакций взаимодействия следующих металлов с водой: Ca, Fe, Al. При каких условиях возможны реакции ?

3. Какие из перечисленных металлов могут вытеснить водород из иодистоводородной и разбавленной серной кислот: Mg, Mn, Ni, Cu, Ag ?  
Написать уравнения реакций. Указать окислитель и восстановитель.

4. Дописать следующие схемы химических реакций:



## 17. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16\*

### СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений металлов от степени окисления, проявляемой металлом, от положения металла в периодической системе.

---

\* Лабораторные работы 16-21 предназначены для студентов механических специальностей

### 17.1. Краткие теоретические сведения

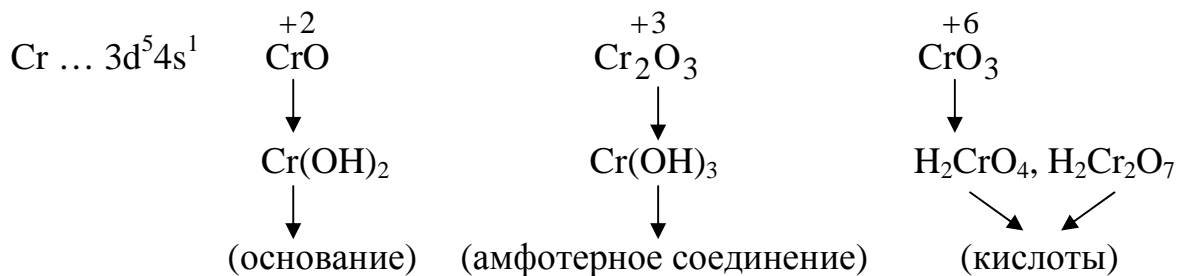
Характер оксидов и гидроксидов, образованных тем или иным металлом, зависит от строения его атома, положения в периодической системе. Чем меньше электронов на внешнем энергетическом уровне, чем больше радиус атома металла, тем выше восстановительная активность его, тем больше кислородные соединения металла проявляют основные свойства.

В одном периоде слева направо уменьшаются металлические свойства, ослабевают и основной характер оксидов и гидроксидов. Например, в III периоде:

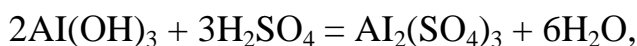


В подгруппах s- и p- металлов металлические свойства усиливаются сверху вниз. В том же направлении возрастают основные свойства кислородных соединений.

Металлы d-семейства проявляют, как правило, в своих соединениях переменную степень окисления. Соединения с минимальной степенью окисления имеют основные свойства, с промежуточной – амфотерные, а с максимальной – кислотные (явление вторичной периодичности). Например, элемент VI группы хром:

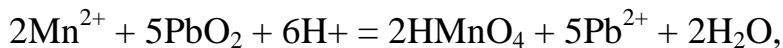
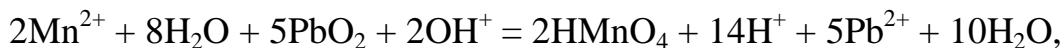
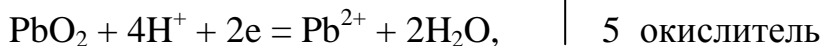
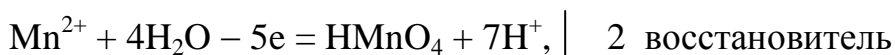
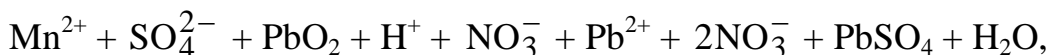


Основные оксиды и гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотные – со щелочами, а амфотерные проявляют двойственные свойства:

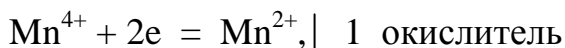
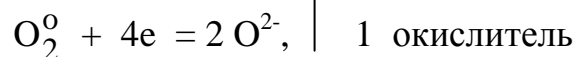
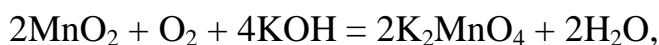


Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов также зависят от степени окисления. Как правило, соединения с минимальной степенью окисления проявляют восстановительные свойства, с максимальной – окислительные, а с промежуточной – двойственные. Например, марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7:

а) минимальная степень окисления

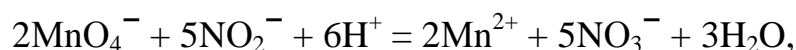
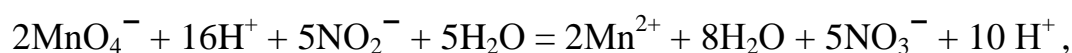
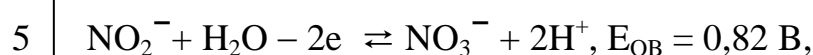
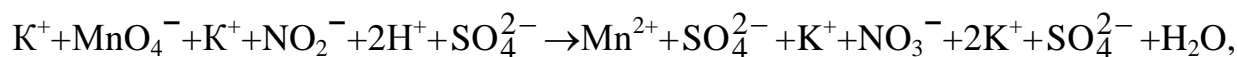
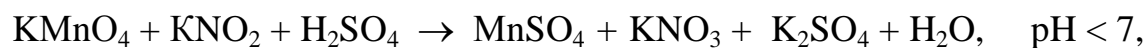


б) промежуточная степень окисления

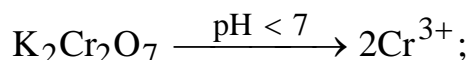


в) максимальная степень окисления.

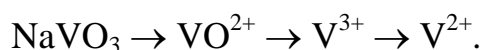
Продукт восстановления соединения с максимальной степенью окисления часто зависит от реакции среды (pH). Так, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной – до  $\text{MnO}_2$ , а в щелочной – до  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



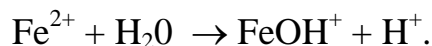
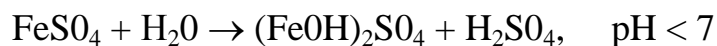
Как видно из примеров, наиболее глубоко процесс идет в кислой среде. Дихромат калия также проявляет свою функцию окислителя в кислой среде:



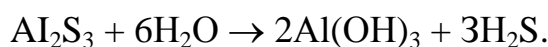
ванадаты в кислой среде последовательно восстанавливаются:



Соли, образованные катионами p- и d-металлов и анионами сильных кислот, подвержены гидролизу:



Соли данных металлов и слабых кислот практически полностью разлагаются под действием воды:





## **17.2. Экспериментальная часть**

### **17.2.1. Приборы и реактивы**

CaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, HCl (1:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), HNO<sub>3</sub> (2н), NaOH (40%), Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub>-вода, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub> (кристаллический), растворы лакмуса, фенолфталеина.

### **17.2.2. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов**

Проверить растворимость в воде оксидов кальция, ванадия (V), меди (II). Испытать реакцию полученного раствора соответствующими индикаторами. Каково pH каждого раствора ? О каких свойствах оксидов можно говорить ? Чем можно нейтрализовать полученные растворы ? Составить уравнения соответствующих реакций, сделать выводы.

Получить реакцией обмена гидроксид хрома (III). Разделить содержимое пробирки на две части. Испытать раствором сильной кислоты одну часть и раствором щелочи другую. Пробирку оставить для следующего опыта. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о свойствах подобных гидроксидов. Как влияет степень окисления на кислотно-основные свойства соединений ?

### **17.2.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов**

К содержимому пробирки, в которой на гидроксид хрома (III) действовали избытком щелочи, прилить "бромную воду", нагреть на спиртовке. Наблюдать изменение цвета [соединения Cr (III) – зеленого цвета, соединения Cr (VI) – желтого или оранжевого]. Составить уравнение реакции, сделать вывод о роли соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях.

По отношению к каким из предложенных растворов веществ хромовая смесь (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) может проявить свое окисляющее действие ? Провести не менее двух-трех химических реакций. Составить их уравнения.

Подтвердить закономерности влияния степени окисления, проявляемой элементом в соединениях, на окислительно-восстановительные свой-

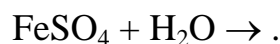
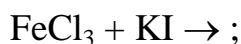
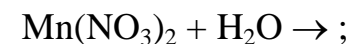
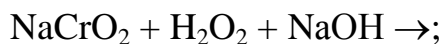
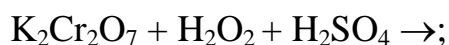
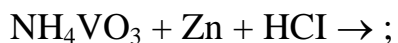
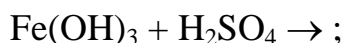
ства их на примере раствора перманганата калия в различных средах и раствора сульфата марганца(II) с висмутатом натрия в азотнокислой среде.

### ***17.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту

### ***17.4. Упражнения для самостоятельной работы***

Дописать и уравнивать:



## **18. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17\***

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Цель работы:*** ознакомиться со свойствами важнейших полупроводниковых материалов кремния, германия, сурьмы и их соединений.

#### ***18.1. Краткие теоретические сведения [2, с.356-368]***

Полупроводниками называются простые вещества или соединения с электропроводностью в пределах  $10^{-2} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , занимающие промежуточное положение между металлами и изоляторами.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, но наиболее отчетливо они выражены у веществ с ковалентными связями малой энергии. Из простых веществ полупроводниковые свойства проявляют бор кристаллический, углерод (алмаз), кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур и иод. Из сложных веществ особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку, а также смесь оксидов меди (I) и (II), арсенид галлия, антимонид индия, фосфид галлия и др.

Для производства полупроводниковых приборов главным образом применяются кремний и германий.

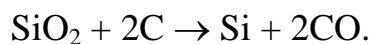
Основные константы и физические свойства кремния, германия, сурьмы сведены в табл.9.

Таблица 9

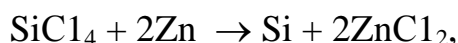
Физические константы	Si	Ge	Sb серая
Заряд ядра	+ 14	+ 32	+ 51
Атомная масса	28,086	72,59	121,75
Валентные электроны	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^3$
Атомный радиус, нм:			
механический	0,134	0,139	0,161
ковалентный	0,117	0,122	0,136
Энергия ионизации $\text{Э}^\circ \text{ — } \text{Э}^+$ , кДж/моль (эВ/атом)	786(8,15)	760(7,9)	816(8,64)
Ширина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{эВ}}$	1,12	0,78	0,12
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,33	5,32	6,68
Температура плавления, °С	1415	937	630,5
Температура кипения, °С	2480	2852	1635
Твердость (по алмазу)	7	6	-
$S^\circ_{298}$ , Дж/(К·моль)	18,8	31,3	45,69
Содержание в земной коре, мас. доли, %	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Кремний относится к неметаллам, а германий и сурьма – к металлам со слабо выраженными металлическими свойствами. В химических соединениях Si и Ge проявляют степени окисления +2, +4, -4, а Sb – +3, +5, -3.

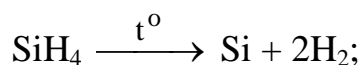
**Получение и применение кремния.** Технический кремний (95-98 %) получают в электропечах восстановлением  $\text{SiO}_2$  коксом:



В лабораторных условиях в качестве восстановителя применяют магний. Образовавшийся коричневый порошок аморфного кремния можно перекристаллизацией из металлических расплавов Zn, Al и др. перевести в кристаллическое состояние. Кремний особой чистоты, необходимый для полупроводниковой техники, получают восстановлением  $\text{SiCl}_4$  парами цинка при высокой температуре:



а также термическим разложением его водородных соединений или тетраиодида кремния:

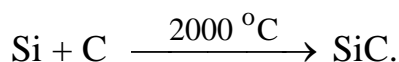
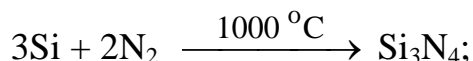
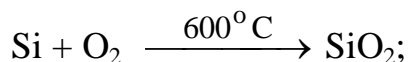
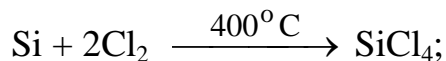


Дополнительно кремний очищают зонной плавкой.

Имеющие металлический вид темно-серые монокристаллы кремния с соответствующими добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока, фотоэлементов и т.п.). Из кремниевых фотоэлементов (преобразователи световой энергии в электрическую), в частности, построены солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на космических аппаратах. Монокристаллы кремния служат матрицей для изготовления интегральных схем в микроэлектронике.

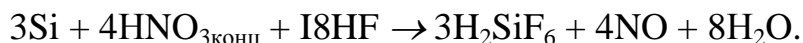
Кроме полупроводниковой техники, кремний широко применяется в металлургии для раскисления сталей и придания им повышенной коррозионной стойкости.

**Химические свойства кремния.** Кристаллический кремний инертен, более активен аморфный кремний. С простыми веществами (кроме фтора) кремний взаимодействует лишь при нагревании, проявляя чаще всего восстановительные свойства:



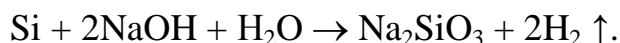
Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется в качестве химически стойкого и огнеупорного материала (температура возгорания =  $1900^\circ\text{C}$ ), при получении коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов, в качестве высокотемпературного полупроводника. Карбид кремния  $\text{SiC}$  (карборунд) широко применяется как абразивный и огнеупорный материал (температура плавления  $2830^\circ\text{C}$ ). В чистом виде алмазоподобный  $\text{SiC}$  – диэлектрик, но с примесями становится полупроводником и поэтому его кристаллы используются в радиотехнике.

В кислородсодержащих кислотах-окислителях кремний пассивируется и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот:



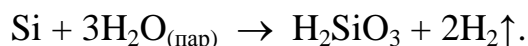
В этой реакции  $\text{HNO}_3$  играет роль окислителя, а  $\text{HF}$  – комплексообразующей среды.

Кремний энергично растворяется в щелочах с выделением водорода:

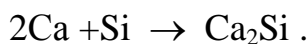


Концентрированный раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , называемый жидким (или растворимым) стеклом, применяется в производстве негорючих тканей, для пропитки древесины, в качестве клея и т.д. С водой в обыч-

ных условиях кремний не реагирует, но при высоких температурах протекает следующая реакция:

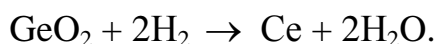


Окислительная активность кремния проявляется лишь по отношению к некоторым активным металлам, например:



Силицид кальция является полупроводником.

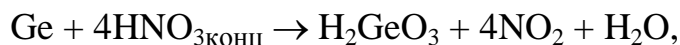
**Получение и применение германия.** Германий – рассеянный элемент. Образование рудных месторождений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Поэтому германий извлекают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, а также выделяют из золы, полученной от сжигания некоторых видов угля, из отходов коксохимического производства. Рядом последовательных операций соединения германия переводят в  $\text{GeO}_2$ , который затем восстанавливают водородом или углеродом:



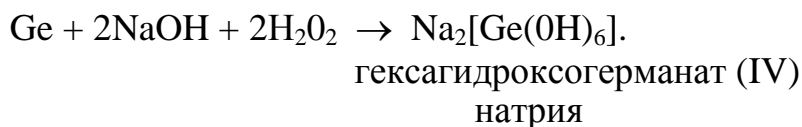
Дополнительно германий очищают зонной плавкой.

Германий – элемент серебристо-белого цвета с желтым оттенком, внешне похож на металл, но имеет алмазоподобную решетку и в основном используется в полупроводниковой технике.

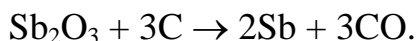
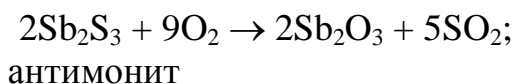
**Химические свойства германия.** При нагревании до 200-250°C германий взаимодействует с большинством неметаллов, кроме азота, образуя соединения Ge, например,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$ . В обычных условиях Ge устойчив по отношению к кислороду воздуха и воде. В ряду напряжений Ge расположен правее водорода и поэтому не взаимодействует с кислотами типа  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ . При окислении  $\text{HNO}_3$  германий переходит в германиевую кислоту  $\text{H}_2\text{GeO}_3(\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , а с  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  образует  $\text{GeO}_2$ :



В щелочах германий растворяется лишь в присутствии окислителей, например  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

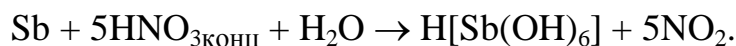


**Получение и применение сурьмы.** Сурьма получается обычно путем обжига сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем:



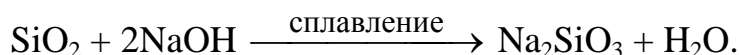
Известны две модификации сурьмы: неустойчивая неметаллическая, так называемая желтая сурьма, и устойчивая в обычных условиях серая сурьма, имеющая металлический вид, электрическую проводимость. Хрупкая сурьма образует сплавы с большинством металлов. При сплавлении сурьмы с галлием, индием и галлием, индием и таллием получаются стибиды переменного состава, обладающие полупроводниковыми свойствами.

**Химические свойства сурьмы.** В обычных условиях сурьма на воздухе не окисляется, она покрывается защитной пленкой. При нагревании взаимодействует с неметаллами, образуя соединения  $\text{Sb}^{+3}$  или  $\text{Sb}^{+5}$  в зависимости от стехиометрии реагирующих веществ. Известны оксиды, сульфиды и хлориды сурьмы со степенями окисления +3, +5. Сурьма растворяется лишь в кислотах, анион которых является окислителем:



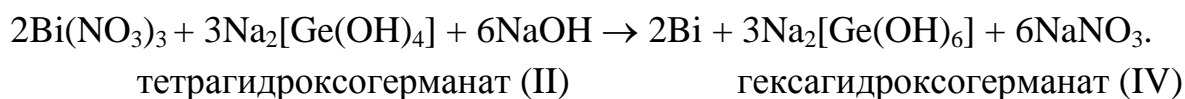
**Химические свойства основных соединений Si, Ge, Sb.** Оксиды элементов Si, Ge, Sb разнообразны по свойствам.

1)  $\text{SiO}$  – безразличный,  $\text{SiO}_2$  – кислотный, соответствует слабой кремниевой кислоте  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В воде в обычных условиях  $\text{SiO}_2$  не растворяется, но, начиная со  $150^\circ\text{C}$ , его растворимость возрастает, достигая 0,25 % при  $500^\circ\text{C}$ . При сплавлении со щелочами  $\text{SiO}_2$  образует соли кремниевой кислоты – силикаты:



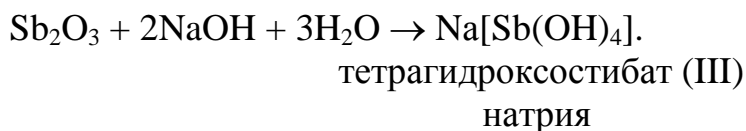
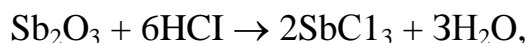
При сплавлении смеси соды (или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), известняка и кварцевого песка образуется обычное стекло приблизительного состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ .

2)  $\text{GeO}$  – амфотерен с преобладанием основных свойств, а  $\text{GeO}_2$  – амфотерен с преобладанием кислотных свойств и растворяется в горячих щелочах, образуя соли метагерманиевой кислоты  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  – германаты. Соединения  $\text{Ge}^{2+}$  – сильные восстановители – восстанавливают некоторые металлы из соединений, например:

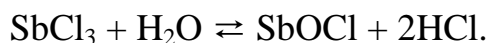


Они переводят  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  – в  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.

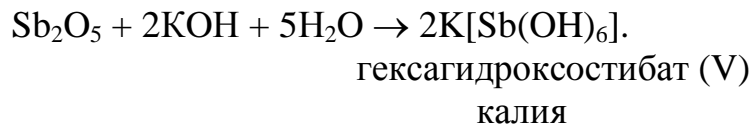
3) Оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства с некоторым преобладанием кислотных свойств, в воде практически нерастворим, но взаимодействует с соляной кислотой и со щелочами:



Соли  $\text{Sb}^{3+}$  энергично подвергаются гидролизу:



Оксид желтого цвета  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  проявляет кислотные свойства. В водных растворах ему соответствуют сурьмяные кислоты:  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  или  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , однако в воде растворим мало, лучше в щелочных растворах, образуя соли этих кислот:





## **18.2. Экспериментальная часть**

### **18.2.1. Приборы и реактивы**

Аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ , фарфоровые тигли (2 шт.), спиртовка, микрошпатель, фарфоровая ступка; порошки магния, силикагеля  $\text{SiO}_2$ , смеси  $\text{GeO}_2$  с сажей или с порошком графита, лента магния; концентрированные  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , насыщенные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , 2н растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  и спиртовый раствор фенолфталеина.

### **18.2.2. Восстановление диоксида кремния металлами**

Смешать на бумаге 3-5 микрошпателей порошка магния с 2-3 микрошпателями растертого в порошок силикагеля. Тщательно перемешать смесь стеклянной палочкой и пересыпать в небольшой фарфоровый тигель. Слегка нагреть тигель горелкой, затем горелку отставить и поджечь предварительно вставленную в смесь ленту магния (2-3 см). Через 2-3 мин наблюдается разогревание смеси до красного каления, которым сопровождается образование силицида металла. Написать уравнение реакции восстановления  $\text{SiO}_2$  магнием и взаимодействие полученного кремния с избытком магния до образования соответствующего силицида  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Остывший силицид извлечь, разбить в ступке ударами пестика и использовать в следующем опыте.

### **18.2.3. Получение силана и изучение его свойств**

В тигель с 2-3 мл соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) бросить 5-6 кусочков сплава, полученного в предыдущем опыте и содержащего силицид магния, непрореагировавшие  $\text{Si}$  и  $\text{Mg}$ . Отметить выделение смеси газообразных силанов (общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) и их самовоспламенение; написать урав-

нения реакций получения простейшего силана  $\text{SiH}_4$  при взаимодействии силицида магния с соляной кислотой и его горения.

Опыты проводить только в вытяжном шкафу при работающей вытяжной вентиляции !

#### ***18.2.4. Получение золя и геля кремниевой кислоты***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) прибавить 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный прозрачный раствор представляет собой так называемый золь кремниевой кислоты – ее коллоидный раствор. Написать уравнение реакции получения кремниевой кислоты. Полученный золь нагреть на маленьком пламени горелки. Наблюдать образование геля. Как называется этот процесс ? Опрокинуть пробирку вверх дном (над фарфоровой чашкой). Почему коллоид не выливается из пробирки ?

#### ***18.2.5. Исследование кислотных свойств кремниевой кислоты***

В пробирку с 5-6 каплями раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  добавить столько же дистиллированной воды и 1-2 капли раствора фенолфталеина. Основываясь на наблюдениях, ответить на следующие вопросы. Силикаты металлов подвергаются гидролизу ? Если нет – почему ? Если да – то как ? Написать в ионной и молекулярной формах уравнения реакции гидролиза. Какой вывод о силе кремниевой кислоты можно сделать на основе этого опыта ?

#### ***18.2.6. Получение германия***

Смешать в фарфоровой ступке равные объемы порошка диоксида германия и сажи. Поместить два микрошпателя полученной смеси в пробирку и нагревать на пламени горелки. Через некоторое время на стенках пробирки появляется коричневый налет свободного германия. Написать уравнение реакции восстановления диоксида германия углеродом.

### ***18.2.7. Взаимодействие сурьмы с концентрированными серной и азотной кислотами***

В две пробирки внести по 1-2 кусочка сурьмы и добавить в одну 2-3 капли концентрированной серной кислоты, в другую – 5-6 капель концентрированной азотной кислоты. Нагреть пробирки на маленьком пламени горелки. Отметить выделение газа в обеих пробирках, растворение сурьмы в пробирке с серной кислотой и выделение осадка в пробирке с азотной кислотой. Какие газы выделяются при взаимодействии сурьмы с кислотами ? Написать уравнения реакций взаимодействия сурьмы и серной кислоты с получением сульфата сурьмы  $Sb_2(SO_4)_3$  и окисления сурьмы азотной кислотой до гидратированного оксида сурьмы (V). Полученный при последней реакции осадок имеет состав  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ . Наиболее важная из сурьмяных кислот –  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ , координационная формула которой  $H[Sb(OH)_6]$ .

### ***18.2.8. Гидролиз трихлорида сурьмы***

К 3-5 каплям насыщенного раствора трихлорида сурьмы прибавить, встряхивая, по каплям дистиллированную воду до появления осадка хлороксида сурьмы  $SbOCl$ . Написать уравнения реакций гидролиза трихлорида сурьмы по первой и второй ступеням, а также реакции разложения  $Sb(OH)_2Cl$ .

### ***18.2.9. Получение гидроксида сурьмы(III) и исследование его свойств***

В две пробирки внести по 3-4 капли насыщенного раствора трихлорида сурьмы и в каждую прибавить по 3-5 капель 2 н раствора едкой щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка. В одну из пробирок прибавить несколько капель 2 н раствора  $HCl$ , в другую – 2 н раствора щелочи до растворения осадка. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций. Назвать полученные вещества и сделать вывод о химическом характере гидроксида сурьмы (III).

### **18.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **18.4. Вопросы и упражнения для самостоятельной работы**

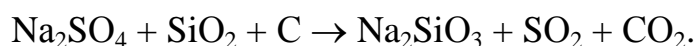
1. Перечислить элементы, простые вещества которых проявляют полупроводниковые свойства.
2. Что такое полупроводники p- и n-типа ?
3. Примеси атомов каких элементов в германии приводят к образованию полупроводников p- и n-типа ?
4. Перечислить факторы, влияющие на электропроводность полупроводниковых материалов.
5. Как распределить валентные электроны по орбиталям в атомах Si , Ge, Sb в основном и возбужденном состояниях ?
6. Какой из элементов Si или Ge более электроотрицателен ? Ответ мотивировать.
7. Написать уравнения реакций, характеризующих свойства оксида кремния (IV).
8. При сплавлении 150 г известняка с песком получилось 150 г силиката кальция. Какой процент примеси находится в известняке ?  
Ответ: 13,8 %.
9. При взаимодействии кремния с едким натром в присутствии воды образуется силикат натрия и водород. Написать уравнения реакции и определить, какой объем водорода (н.у.) выделится, если в реакцию вступают 60 кг кремния, содержащего 6,7 % примеси.

Ответ: 89,6 м<sup>3</sup>.

10. Состав хрусталя выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Сколько потребуется кальцинированной соды, содержащей 10 % примесей, для производства 109,1 кг хрусталя ?

Ответ: 11,8 кг.

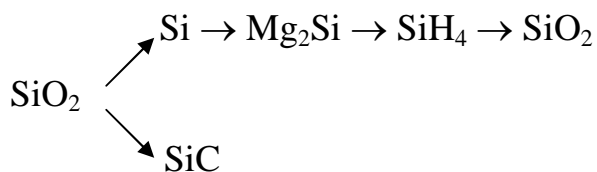
11. Ниже приведено уравнение реакции, протекающей при изготовлении стекла из сульфата натрия (мирабилита). Из уравнения видно, в чем сущность замены соды в производстве. Разобрать эту реакцию в свете окислительно-восстановительного процесса и расставить коэффициенты:



12. Рассчитать, каким количеством мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  можно заменить 1 т кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в производстве стекла.

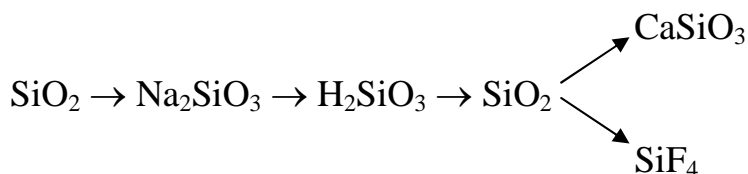
Ответ: 3,04 т.

13. Написать уравнения реакций (в молекулярной и ионной формах), при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций, назвать полученные продукты.

14. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций.

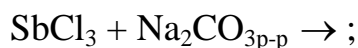
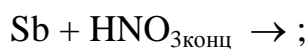
15. С какими из перечисленных кислот германий энергично взаимодействует:

а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ ; в)  $\text{HNO}_{3\text{разб}}$ ; г)  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  ?

Привести уравнения реакций.

16. Какого состава оксид образуется при прокаливании в кислороде германия: а)  $\text{GeO}$ ; б)  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{GeO}_2$  ?

17. Написать продукты и подобрать коэффициенты для следующих уравнений реакций:



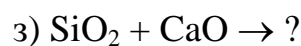
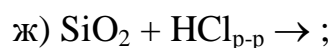
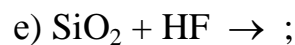
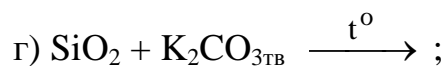
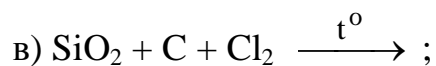
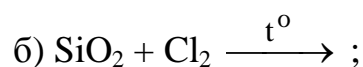
18. Какое окислительное число (+2 или +4) более характерно для германия ? В соответствии с этим написать реакции взаимодействия германия с окислителями:

а) кислородом; б) хлором.

19. Какие из перечисленных веществ следует добавить к раствору  $\text{SbCl}_3$ , чтобы: а) усилить гидролиз; б) уменьшить гидролиз:

1)  $\text{HCl}$ , 2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4)  $\text{NaCl}$  ?

20. Какие реакции можно использовать, чтобы перевести  $\text{SiO}_2$  в растворимое состояние:



21. При добавлении нитрата аммония к раствору силиката натрия выпадает гель кремниевой кислоты. Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакции. Как характеризует этот процесс кремниевую кислоту ?

## 19. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 18\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть важнейшие химические свойства легких металлов, применяемых в технике в качестве конструкционных.

#### 19.1. Краткие теоретические сведения

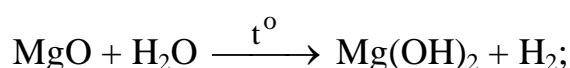
К легким конструкционным металлам относятся магний, бериллий, алюминий, титан и сплавы на их основе, плотность которых меньше  $5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Физические константы металлов помещены в табл.10.

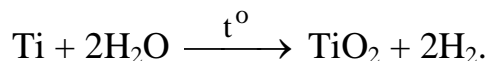
Таблица 10

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ} \text{Me} \text{Me}^{+n}$	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{К}$	В природе, мас.%
4	Be	$\dots 2s^2$	+2	899	-1,7	0,112	1,848	1557	$2 \cdot 10^{-4}$
12	Mg	$\dots 3s^2$	+2	737	-2,32	0,128	1,738	924	2,09
13	Al	$\dots 3s^2 3p^1$	+3	577	-1,67	0,143	2,702	933	8,13
22	Ti	$\dots 3d^2 4s^2$	+2,+3,+4	658	$-1,75(\text{Ti}^{+2}),$ $-1,21(\text{Ti}^{+3})$	0,146	4,500	1953	0,6

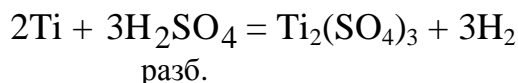
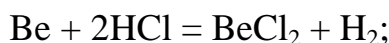
Общим химическим свойством данных металлов является их взаимодействие с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида, обуславливающей химическую инертность металлов при обычных условиях. При повышенной температуре эти металлы проявляют большое сродство к сере, азоту, фосфору, углероду. Эти свойства широко используются в металлургических процессах для улучшения качества сплавов.

С водой данные металлы реагируют только при нарушении целостности защитного слоя оксида и при нагревании:



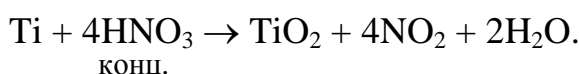
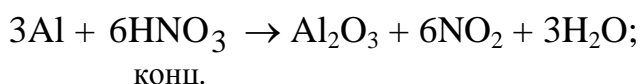


С кислотами типа соляной и разбавленной серной металлы реагируют с выделением водорода:

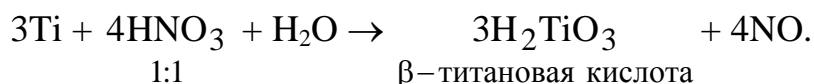
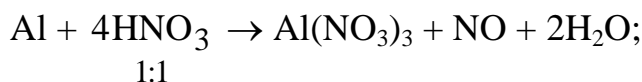


(Титан окисляется до степени окисления +3).

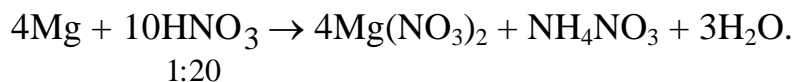
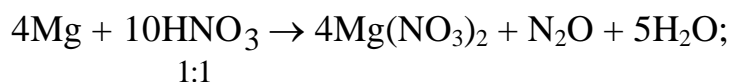
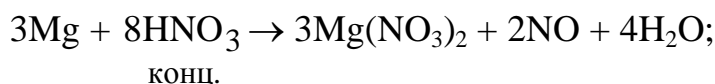
В кислотах – окислителях алюминий и титан пассивируются:



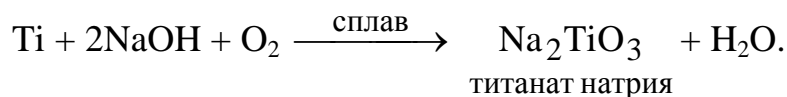
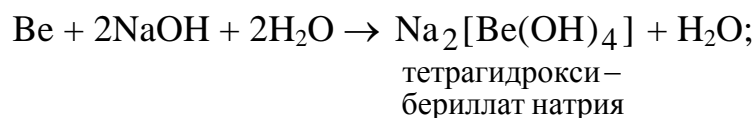
Реакция заметно идет лишь при среднем разбавлении кислот:



Магний и бериллий реагируют с данными кислотами как активные металлы:

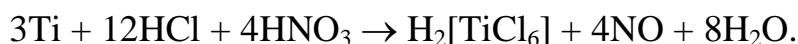


Все металлы, кроме магния, реагируют с водными растворами щелочей:

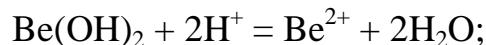




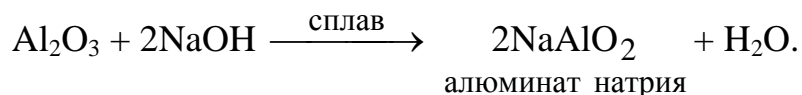
Лучшим растворителем для титана является «царская водка»:



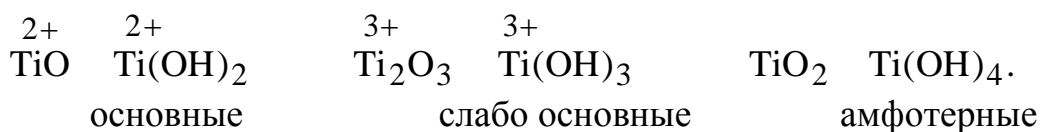
Соединения MgO и Mg(OH)<sub>2</sub> носят основной характер. Оксид магния частично растворяется в воде. Гидроксид магния слабо диссоциирует в растворе. Be(OH)<sub>2</sub> и Al(OH)<sub>3</sub> практически нерастворимы в воде, но растворяются одинаково хорошо как в кислотах, так и в щелочах, проявляя амфотерные свойства:



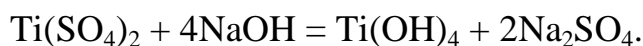
Оксиды этих металлов взаимодействуют со щелочами только при сплавлении:



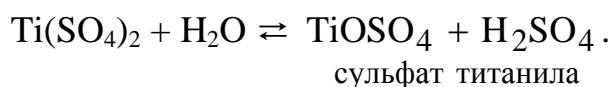
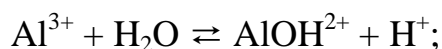
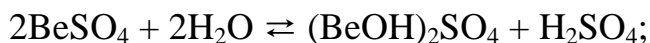
Характер и свойства оксидов и гидроксидов титана зависят от проявляемой им степени окисления:



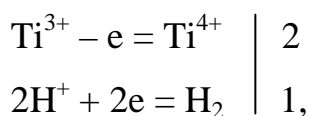
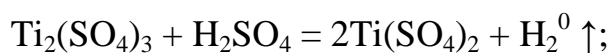
Получают все эти нерастворимые в воде основания реакцией обмена соли со щелочью:



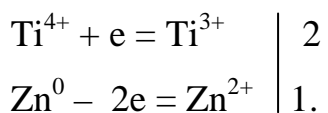
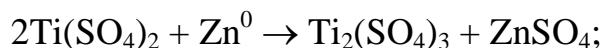
Соли всех четырех металлов подвержены гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



Соли титана в низших степенях окисления могут быть восстановителями:



а в максимальной степени окисления – слабыми окислителями:



Ионы остальных металлов могут проявлять свою окислительную функцию только под действием электрического тока в процессе их получения из руд (катодное восстановление из расплава).

## ***19.2. Экспериментальная часть***

### ***19.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы солей:  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{TiCl}_4$ . Кристаллы солей:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BeSO}_4$ . Растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2н или 40%-ный). Растворы кислот:  $\text{HCl}$  (2н),  $\text{HNO}_3$ (конц.). Индикатор – раствор лакмуса. Металлы:  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  (гранулы),  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  (образцы сплавов).

### ***19.2.2. Действие кислот и щелочей на алюминий***

Поместить в три пробирки по 2 гранулы алюминия и добавить в одну из них 40%-й раствор  $\text{NaOH}$ , во вторую – разбавленную  $\text{HCl}$ , в третью – концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Пробирки с растворами нагреть под тягой. Наблюдать, в каком случае реакция идет, а в каком – нет. Объяснить механизм реакции алюминия со щелочью. Написать уравнения реакций.

### ***19.2.3. Получение и свойства гидроксидов бериллия, магния, алюминия и титана (IV)***

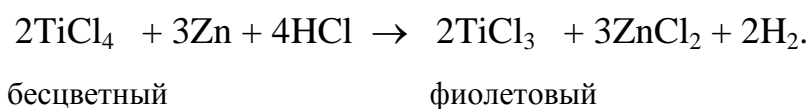
В четыре пробирки налить по 5-7 капель растворов солей  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . В каждую добавить по несколько капель 2н раствора щелочи до выпадения осадков. Затем разлить отдельно каждый из образовавшихся гидроксидов в две пробирки. В одну добавить концентрированный раствор сильной кислоты, в другую – 40%-й раствор щелочи. Наблюдать, в каких случаях осадок растворился в обеих пробирках. Сделать вывод о характере каждого из четырех гидроксидов. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***19.2.4. Гидролиз солей легких конструкционных металлов***

В пять пробирок налить по 2 мл дистиллированной воды и добавить в каждую по 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса. В четыре из них внести по 2-3 кристаллика соли бериллия, магния, алюминия, титана (или влить концентрированные растворы). Пятая пробирка служит для сравнения окрасок. Пробирку с солью титана (IV) прокипятить. Как изменилась окраска лакмуса в каждой из пробирок? Написать молекулярное и ионное уравнения реакций гидролиза солей.

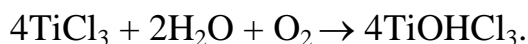
### ***19.2.5. Окислительно-восстановительные свойства соединений титана (III) и (IV)***

В пробирку с раствором  $\text{TiCl}_4$  в концентрированной  $\text{HCl}$  внести кусочки цинка и наблюдать появление через некоторое время фиолетовой окраски, свойственной ионам  $\text{Ti}^{3+}$ . Происходит реакция:



Определить, какие элементы изменили степень окисления, уравнивать схему реакции. Какова роль соединения  $\text{Ti(IV)}$  в данном процессе?

Фиолетовый раствор  $\text{TiCl}_3$  перелить в другую пробирку и наблюдать его постепенное обесцвечивание вследствие реакции:



Уравнять, объяснить функцию соединения  $\text{Ti(III)}$ .

### ***19.3. Содержание отчета***

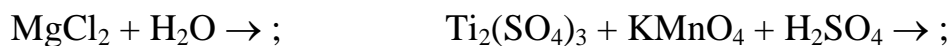
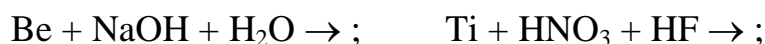
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***19.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить схему электролиза расплавов  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каково практическое значение этих процессов ?

2. Описать способы получения ферротитана, чистого титана и титана высокой степени чистоты. Где применяется этот металл и другие легкие конструкционные металлы ?

3. Составить уравнения следующих реакций:



4. Сколько алюминия получится при электролизе 1 т глинозема, содержащего 94,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ? Какова продолжительность электролиза при силе тока в 30000 А?

## 20. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 19\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА И МАРГАНЦА

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами хрома, марганца и их важнейших соединений.

#### 20.1. Краткие теоретические сведения

К тяжелым конструкционным металлам относятся хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и другие металлы и сплавы на их основе, плотность которых больше  $5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим свойства хрома и марганца. Физические константы помещены в табл.11.

Таблица 11

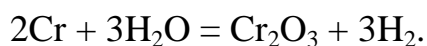
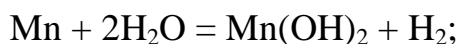
№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^0_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	В природе, мас. %
24	Cr	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	+2,+3,+6	652	-0,91	0,127	7,20	2123	$6 \cdot 10^{-3}$
25	Mn	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	+2,+3, +4,+6,+7	717	-1,17	0,13	7,21	1520	$8 \cdot 10^{-2}$

При обычной температуре эти металлы взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида. При повышенной температуре марганец обладает большим сродством к кислороду. Он используется при плавке стали как «раскислитель», т.е. для удаления из нее кислорода. Хром при нагревании окисляется медленнее, но в виде порошка горит в кислороде, образуя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В расплаве эти металлы проявляют сродство к сере, азоту, углероду. При повышении температуры марганец реагирует с галогенами, хром реагирует с фтором, хромом, бромом и иодом на холоде.

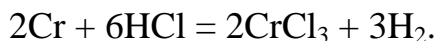
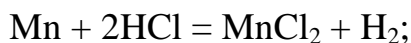
Марганец и хром образуют с кислородом ряд оксидов:

Mn, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	(MnO <sub>3</sub> )Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
основные оксиды	амфотерные оксиды	кислотные оксиды

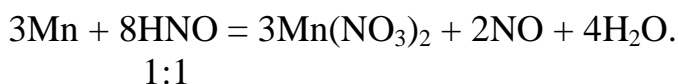
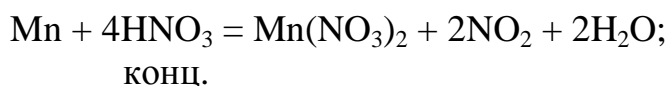
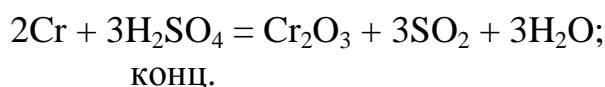
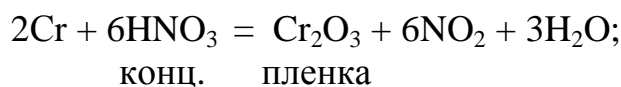
Порошкообразные металлы при нагревании реагируют с водой:



С кислотами типа соляной и разбавленной серной (1:1, 2н р-р) металлы реагируют, вытесняя водород:

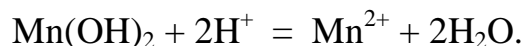
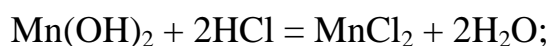


В кислотах, анионы которых являются окислителями, ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$  и  $\text{HNO}_3$ ) хром пассивируется, а марганец растворяется, образуя ионы  $\text{Mn}^{2+}$ :

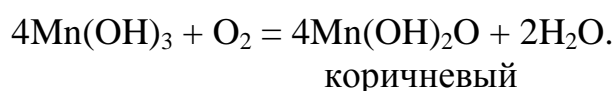
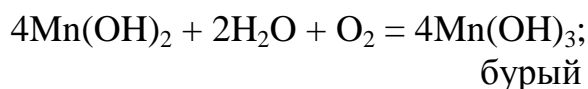


С водными растворами щелочей металлы не реагируют.

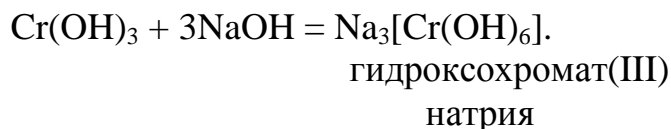
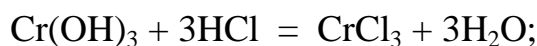
Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  практически нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах:



На воздухе  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  постепенно бурет вследствие окисления кислородом:



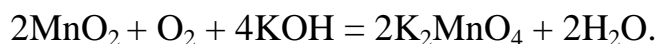
Гидроксид хрома (III) проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах и щелочах:



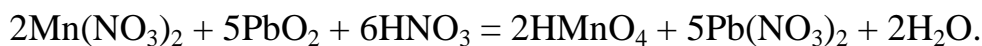
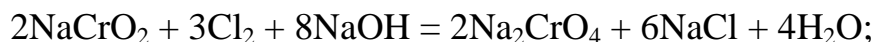
Гидроксид марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  – амфотерный гидроксид, дающий два типа солей:  $\text{MnCl}_4$  (неустойчивый),  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  (более устойчивый) и манганиты – соли марганцоватистой кислоты  $\text{H}_4\text{MnO}_4$ . Манганиты получают при сплавлении  $\text{MnO}_2$  с основными оксидами:



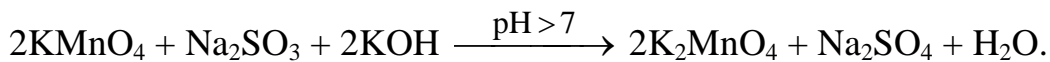
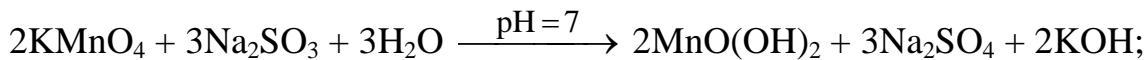
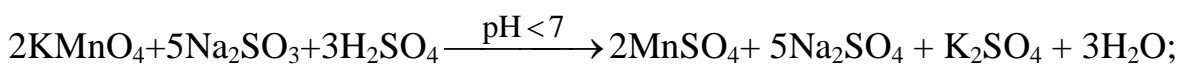
Соли марганцоватой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  образуются при сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами в присутствии окислителя (кислорода):



Соли марганца (II) и хрома (III) могут быть восстановителями:



Соли хрома (VI) и марганца (VII) могут быть только окислителями:



Соли марганца (II) и хрома (III) подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями.

Соли хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  устойчивы только в щелочной среде, а двуххромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – только в кислой среде:





#### 20.2.4. Окислительные свойства дихроматов

В три пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и такой же объем раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  (1:1). В первую прилить 4-5 капель свежеприготовленного раствора соли железа (II), во вторую – свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , в третью – свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$ . Наблюдать во всех пробирках изменение окраски раствора из оранжевой в зеленую. Составить уравнение реакции, имея в виду, что окислитель – дихромат калия, а ионы  $Fe^{2+}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  – восстановители.

#### 20.2.5. Окисление ионов $Mn^{2+}$ в ионы $MnO_4^-$

Внести в пробирку немного диоксида свинца и добавить туда же несколько капель концентрированной  $HNO_3$  и одну каплю раствора  $MnSO_4$ . Нагреть раствор и наблюдать появление ионов  $MnO_4^-$ .



Уравнять, объяснить роль соединения марганца (II).

#### 20.2.6. Окисление ионами $MnO_4^-$ в кислом, нейтральном и щелочном растворах

Налить в три пробирки по 5-7 капель раствора перманганата калия  $KMnO_4$ . В первую добавить 5-7 капель раствора  $H_2SO_4$  (1:1), во вторую – 5-7 капель дистиллированной воды, в третью – 5-7 капель  $KOH$  (40%).

Во все три пробирки прибавлять по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$  до изменения окраски раствора.

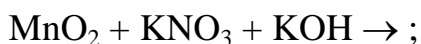
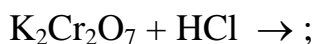
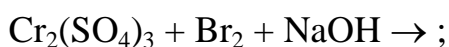
Составить уравнения реакций, имея в виду, что ионы  $SO_3^{2-}$  превращаются в ионы  $SO_4^{2-}$ . Какова роль  $KMnO_4$  ?

### 20.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 20.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Составить уравнения следующих реакций:



2. На окисление 100 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  пошло 20 мл 0,12 н раствора перманганата калия. Вычислить, сколько граммов железа содержалось в растворе.

3. Какой объем хлора (при 17 °С и 745 мм рт.ст.) выделится при взаимодействии соляной кислоты с 1 кг  $\text{MnO}_2$  ?

4. Сколько граммов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и сколько миллилитров 39%-го раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) следует взять, чтобы с помощью выделившегося хлора окислить 0,1 моль  $\text{FeCl}_2$  в  $\text{FeCl}_3$  ?

**21. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 20\***  
**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**ТЯЖЕЛЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Цель работы:* продолжить изучение свойств тяжелых металлов на примере элементов семейства железа, а также подгруппы меди и цинка.

**21.1. Краткие теоретические сведения**

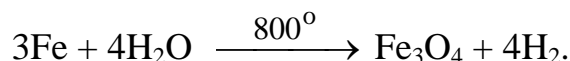
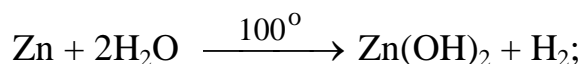
Физические константы металлов помещены в табл.12.

Таблица 12

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ}_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$T_{пл}, \text{ К}$	В природе мас. %
26	Fe	$\dots 3d^6 4s^2$	+2,+3,+6	762	-0,44	0,124	7,86	1812	4,0
29	Cu	$\dots 3d^{10} 4s^1$	+1, +2	745	+0,34	0,128	8,96	1356	$10^{-2}$
30	Zn	$\dots 4s^2$	+2	906	-0,76	0,137	7,13	692,4	$10^{-2}$

Общим свойством данных металлов является их инертность по отношению к кислороду при обычных условиях. При повышении температуры металлы сгорают, образуя оксиды:  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ . При повышении температуры металлы взаимодействуют с хлором, образуя соли:  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ . В расплаве железо проявляет большое сродство к углероду, сере, кремнию, фосфору; медь и цинк – к сере.

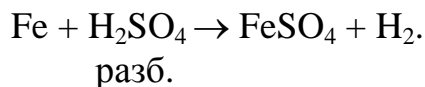
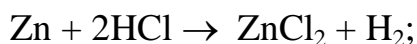
С водой при повышении температуры реагируют только железо и цинк:



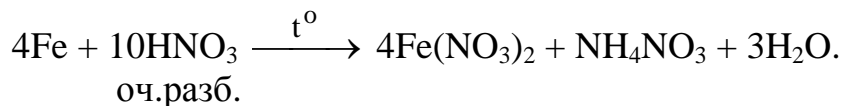
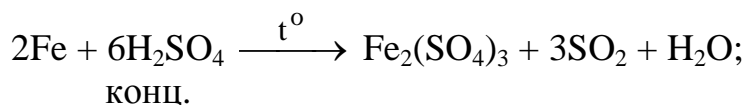
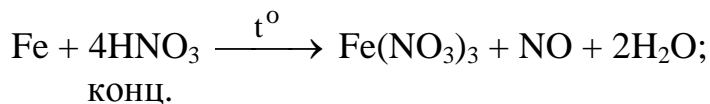
Если в воде содержатся растворенный кислород и диоксид углерода, медь окисляется:



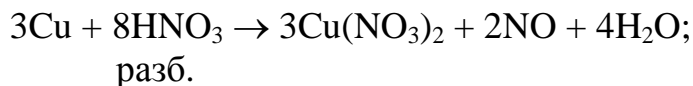
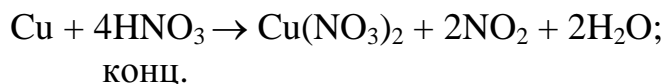
С кислотами типа соляной и разбавленной серной реагируют железо и цинк с выделением водорода:



В  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) железо пассивируется в обычных условиях, но при нагревании растворяется:

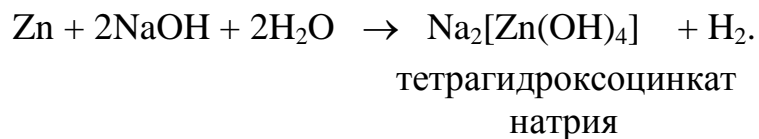


Медь растворяется при обычных условиях в азотной и серной концентрированной кислотах:

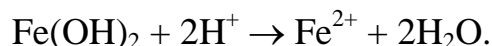
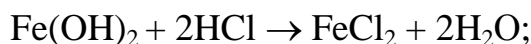


Реагируя с азотной и серной концентрированной кислотой, цинк восстанавливает азотную концентрированную кислоту до  $\text{NO}$ , разбавленную азотную – до  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ион  $\text{SO}_4^{2-}$  может быть восстановлен до  $\text{SO}_2$  (при обычной температуре), до  $\text{S}$  (при слабом нагревании) и до  $\text{H}_2\text{S}$  (при кипячении раствора).

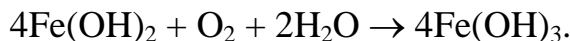
Цинк реагирует с водным раствором щелочи:



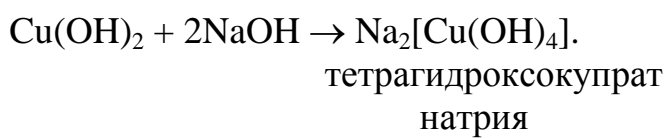
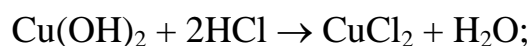
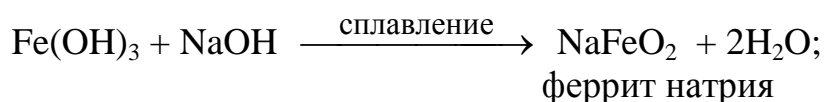
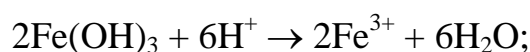
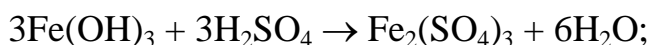
Соединения FeO и Fe(OH)<sub>2</sub> носят основной характер, растворяясь только в кислотах:



Гидроксид железа (II) легко окисляется кислородом воздуха:



Гидроксид железа (III) и гидроксид меди имеют слабо выраженный амфотерный характер:

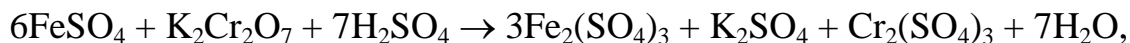


Гидроксид цинка одинаково хорошо растворяется как в кислотах, так и в щелочах.

Соли всех металлов подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



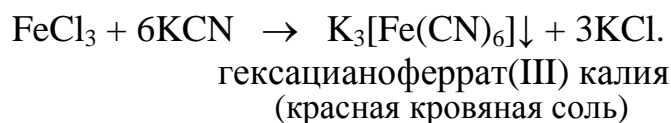
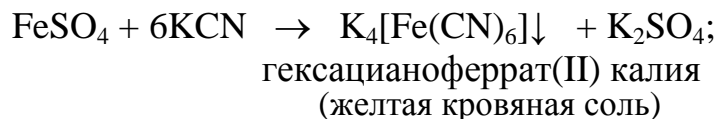
Соли железа и меди в минимальных степенях окисления могут быть восстановителями:



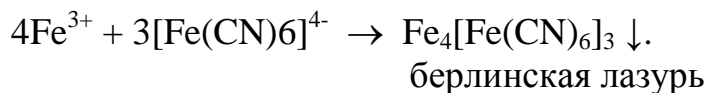
а в максимальных степенях окисления – окислителями:



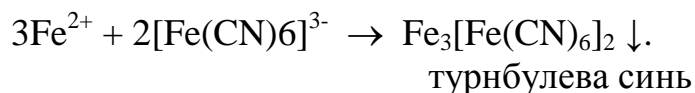
Ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> образуют устойчивые комплексы в растворах, содержащих избыток цианид-ионов:



Желтая кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ :



Красная кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{2+}$ :



Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  образуют устойчивые комплексы в средах с избытком аммиака  $\text{NH}_3$  и цианид-ионов:



## ***21.2. Экспериментальная часть***

### ***21.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы солей:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ; растворы кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $\text{HCl}$  (1:1),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2 н); растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %); металлы:  $\text{Fe}$ , образец сплава меди.

### ***21.2.2. Действие кислот на железо***

Поместить в 4 пробирки по несколько крупинок железа и добавить в первую разбавленной серной кислоты (1:1), во вторую – разбавленной соляной кислоты (1:1), в третью – разбавленной фосфорной кислоты (2 н), в четвертую – разбавленной азотной кислоты (1:1). В какой из пробирок наблюдается более быстрая реакция? Написать уравнения реакций.

### ***21.2.3. Получение гидроксида железа (II)***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли железа (II) и добавить равный объем раствора щелочи NaOH (2 н). Наблюдать выпадение осадка. Написать уравнение реакций.

### ***21.2.4. Окисление гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III)***

Гидроксид железа (II), полученный в п.21.2.3, слегка нагреть. Изменилась ли окраска в пробирке? Объяснить происшедшие изменения, написать уравнение реакции.

### ***21.2.5. Комплексные соединения железа***

а) Получение берлинской лазури

К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель дистиллированной воды и каплю раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

б) Получение турнбулевой сини

В пробирке растворить несколько кристалликов сульфата железа (II) и добавить 1-2 капли раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Составить уравнения реакций. Проверить, как действует раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$  на ионы  $Fe^{3+}$ .

### ***21.2.6. Получение и свойства дигидроксида меди***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли меди  $CuSO_4$  и добавить такой же объем раствора щелочи. Нагреть содержимое пробирки. Сделать вывод о термической устойчивости дигидроксида меди. Написать уравнения реакций.

### ***21.2.7. Обнаружение меди в сплавах***

Очистить поверхность металлического образца наждаком, промыть водой, обсушить фильтровальной бумагой и нанести на образец 1 каплю

концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Через минуту нанести на то же место несколько капель водного раствора аммиака. Синяя окраска раствора указывает на присутствие меди в сплавах. Составить уравнения проделанных реакций.

### ***21.2.8. Свойства гидроксида цинка***

Налить в пробирку 1-2 мл раствора соли цинка  $\text{ZnSO}_4$  и по каплям добавить раствор  $\text{NaOH}$  (2 н). Полученный осадок гидроксида цинка распределить в две пробирки. В одну из них добавить избыток раствора щелочи  $\text{NaOH}$  (40 %), в другую – избыток раствора кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***21.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***21.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

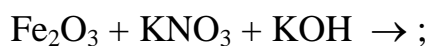
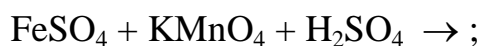
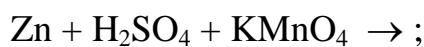
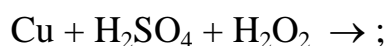
1. Составить схемы электролиза растворов  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  на угольных электродах, электролиз растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$  на медном аноде. Каково практическое значение этих процессов?

2. Вычислить ЭДС и определить направление тока во внешней цепи для гальванических элементов:

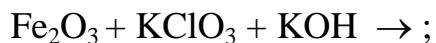
а)  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  (1 моль/л)// $\text{FeSO}_4$  (0,1 моль/л)/ $\text{Fe}$ ;

б)  $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 моль/л)// $\text{AgNO}_3$  (0,1 моль/л)/ $\text{Ag}$ .

3. Составить уравнения следующих реакций:







4. Какое количество технического цинка, содержащего 96 % Zn, и 27 %-го раствора HCl должны прореагировать для получения 1 т 45 %-го раствора хлорида цинка?

5. Какой объем 8 н раствора KOH способен прореагировать с 250 г оксида цинка, содержащего 18,6 % примесей, не растворяющихся в едких щелочах ?

## 22. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 21\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** получить представление о химической устойчивости металлов, используемых в качестве электротехнических материалов.

#### 22.1. Краткие теоретические сведения

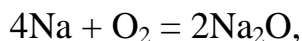
К электротехническим металлам относят медь, серебро, золото, щелочные металлы, алюминий, элементы семейства железа.

Важнейшими свойствами, обуславливающими применение данных металлов в электротехнике, в радиотехнике, в электронике, явились их высокая электропроводность или необычные магнитные свойства. Если принять электропроводность ртути условно за единицу, то электропроводность Ag – 59; Cu – 56,9; Au – 39; Al – 36; Fe – 9,8; Pb – 4,6; Ge – 0,001. Ценными для электротехники являются свойства фотоэлектронной эмиссии, характерные для щелочных металлов, и ферромагнитные свойства Fe, Co, Ni, Cr.

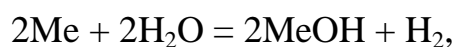
По химическим свойствам данные металлы очень различны: от самых активных и коррозионно-неустойчивых щелочных металлов до химически инертных (благородных и полублагородных) – серебра, золота, меди. Особенности химических свойств Fe, Co, Ni, Cu изложены в разд. 21, Al – в разд. 19.

### 22.1.1. Свойства металлов I группы главной подгруппы

Рассмотрим некоторые химические свойства щелочных металлов. На воздухе металлы хранить нельзя, так как они окисляются с образованием рыхлых оксидов:

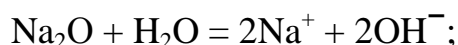


а при нагревании горят с образованием пероксидов:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ . Энергично взаимодействуют щелочные металлы и с другими неметаллами, образуя соли. Обладая высокими отрицательными электродными потенциалами, они бурно реагируют с водой:

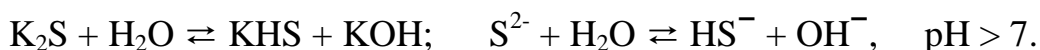


а с кислотами реагируют со взрывом.

Соединения щелочных металлов отличаются большей долей ионной связи, а поэтому оксиды и гидроксиды носят ярко выраженный основной характер (щелочной):

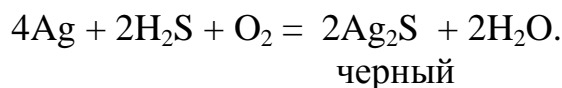


Соли щелочных металлов и слабых кислот подвержены гидролизу:

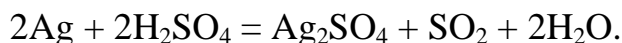


### 22.1.2. Свойства металлов I группы побочной подгруппы

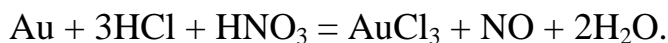
По химическим свойствам стоящие в одной группе со щелочными металлами, но в побочной подгруппе, элементы серебро и золото отличаются высокой устойчивостью на воздухе и в агрессивных средах. Серебро при длительном хранении может потемнеть на воздухе в присутствии сероводорода:



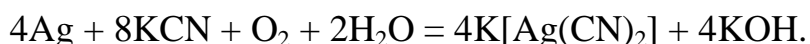
Растворителями серебра могут быть концентрированные азотная и серная кислоты:



Золото хорошо растворяется в «царской водке»:



В горнодобывающей промышленности серебро и золото извлекают из горных пород, где они находятся в виде микровкраплений, используя их способности растворяться в растворе цианида калия (метод Багратиона):



## ***22.2. Экспериментальная часть***

### ***22.2.1. Приборы и реактивы***

Спиртовка, фарфоровый тигель, щипцы тигельные, микрошпатель, натрий металлический, железо, алюминий,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), крахмальный клейстер, сухие соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{HNO}_3$  (конц.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (конц.),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 н),  $\text{HCl}$  (2 н),  $\text{HNO}_3$  (2 н),  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{KCNS}$  (0,01 н),  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KI}$ , соль Мора, лакмус, 3 %-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

### ***22.2.2. Получение пероксида натрия***

Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель. Тигель взять щипцами и нагреть, дать металлу полностью сгореть. Затем охладить полученное вещество и растворить в тигле в 10 каплях воды. Убедиться в образовании пероксида, для чего добавить в тигель по две капли раствора иодида калия и 2 н серной кислоты и одну каплю раствора крахмального клейстера. Какое вещество окрашивает раствор в синий цвет? Записать уравнения реакций. Как получить оксиды щелочных металлов?

### **22.2.3. Взаимодействие меди с кислотами**

Поместить в пробирку кусочек медной стружки и подействовать на нее 5-6 каплями разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдается ли изменение? Прибавить в пробирку 2-3 капли 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и слегка встряхнуть ее. Почему раствор окрашивается в голубой цвет? Налить в три пробирки по 5-6 капель кислот: конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{HNO}_3$  и разб.  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочки медной стружки. Первую пробирку осторожно нагреть. Что наблюдается в каждой пробирке? Написать уравнения реакций. *Опыт проводить в вытяжном шкафу!*

### **22.2.4. Получение комплексного соединения меди**

Налить в пробирку 5-6 капель раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака. Наблюдать образование и растворение осадка  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  вследствие образования комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Составить уравнения реакций.

### **22.2.5. Взаимодействие железа с кислотами**

Налить в четыре пробирки по 5 капель кислот: 2 н  $\text{HCl}$ , 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ), 2 н  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочек железной стружки. Пробирку с концентрированной серной кислотой нагреть. Затем добавить во все растворы по капле 0,01 н раствора роданида калия. В каких пробирках образовались ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ?

Чем объясняется, что при взаимодействии железа с серной кислотой разной концентрации образуются ионы железа различной степени окисления? Записать уравнения реакций растворения железа в различных кислотах.

### ***22.2.6. Взаимодействие алюминия с кислотами и щелочами***

В четыре пробирки положить по кусочку металлического алюминия и добавить по 10-15 капель: в первую – 2 н раствора соляной кислоты, во вторую – 2 н раствора серной кислоты, в третью – концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и в четвертую – 2 н раствора NaOH.

Сравнить активность взаимодействия алюминия с соляной и серной кислотами на холоде. Подогреть пробирки с разбавленными кислотами. По запаху установить, какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с концентрированной серной кислотой на холоде. Осторожно нагреть пробирку. Наблюдать появление мути (выделение свободной серы). Написать уравнения соответствующих реакций.

### ***22.2.7. Гидролиз солей алюминия и натрия***

В пробирку с нейтральным раствором лакмуса (8-10 капель) добавить 1-2 капли раствора соли алюминия. Отметить изменение окраски лакмуса и написать молекулярное и ионное уравнения первой степени гидролиза. Почему гидролиз данной соли не идет до конца? Какие продукты получаются в результате реакции? Как можно уменьшить и усилить гидролиз этой соли?

Налить в три пробирки 6-7 капель дистиллированной воды. В каждую из них добавить такое же количество нейтрального раствора лакмуса. В одну пробирку внести 1 микрошпатель карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в другую – гидрокарбоната натрия NaHCO<sub>3</sub>. Третью пробирку оставить для сравнения.

Сравнить окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в третьей пробирке. Какая среда в растворе карбоната и гидрокарбоната натрия? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций.

### 22.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 22.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Написать электронные формулы атомов лития, цезия, кобальта, алюминия.

2. Написать примеры двух реакций, в которых атом калия является восстановителем. Могут ли атомы щелочных металлов быть окислителями?

3. В результате каких реакций можно получить гидроксид алюминия:

- а) из металлического алюминия;
- б) из корунда?

Написать соответствующие уравнения.

4. Какой из ионов –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  – является более сильным восстановителем? Привести примеры реакций, в которых проявляется это различие.

5. Как получить из металлического железа:

- а) соль железа (II);
- б) соль железа (III) ?

Написать уравнения реакций.

6. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей:  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

7. Как перевести соль железа (II) в соль железа (III)? Как осуществить обратный переход?

8. Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты:

- а)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- б)  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- в)  $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow$  .

1:1

## 23. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 22\*

### ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

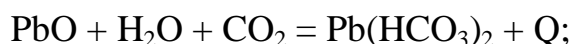
*Цель работы:* ознакомиться с важнейшими типами химических реакций.

#### 23.1. Краткие теоретические сведения

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

1. По изменению числа исходных и конечных веществ различают:

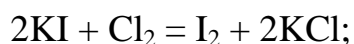
а) реакции соединения, в результате которых из нескольких веществ образуется одно новое вещество:



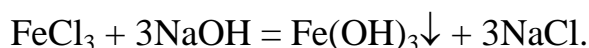
б) реакции разложения, в результате которых из одного вещества образуются несколько новых веществ:



в) реакции замещения, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы в молекулах сложных веществ:



г) реакции обмена, в результате которых молекулы двух веществ обмениваются своими частями:



2. По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делят на:

а) экзотермические – с выделением энергии (+Q);

б) эндотермические – с поглощением энергии (-Q).

3. По признаку обратимости выделяют:

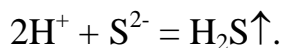
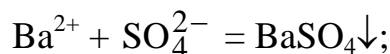
а) обратимые реакции – протекающие в двух взаимно противоположных направлениях:



---

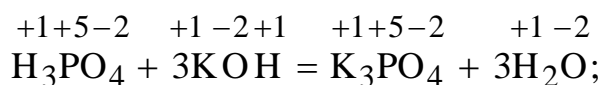
\* Лабораторные работы 22-38 предназначены для студентов металлургических специальностей

б) необратимые реакции – протекающие до полного превращения молекул исходных веществ в молекулы конечных продуктов. Признаки – выпадение осадка, выделение газа, образование слабого электролита:

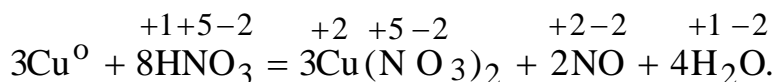


4. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, течение реакции происходит:

а) без изменения степени окисления:



б) с изменением степени окисления:



## 23.2. Экспериментальная часть

### 23.2.1. Приборы и реактивы

Технические весы с разновесами, горелка, ступка, штатив с пробирками, пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, стеклянная палочка; железо (опилки), железный гвоздь, сера (порошок), малахит, наждачная бумага, известковая вода, растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 23.2.2. Реакция соединения

На технохимических весах взвесить (с точностью до 0,1 г) 4 г серы и 7 г мелких железных опилок. Тщательно перемешать их в ступке. Полученную смесь всыпать в пробирку, укрепить пробирку вертикально в штативе и затем сильно подогреть в одном месте у дна. Как только смесь начнет раскаляться, горелку отставить. Написать уравнение реакции.



### **23.2.3. Реакция разложения**

Положить в пробирку немного зеленого порошка основного карбоната меди. Закрывать пробкой с газоотводной трубкой, укрепить горизонтально в штативе и опустить газоотводную трубку в известковую воду.

Как изменяется цвет порошка, прозрачность раствора известковой воды, какие изменения на стенках пробирки? Написать уравнения химических реакций.

### **23.2.4. Реакция обмена**

Налить в пробирку раствор хлористого бария и прибавить к нему раствор сульфата натрия. По какому признаку можно сделать вывод, что реакция обмена прошла? Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

### **23.2.5. Реакция замещения**

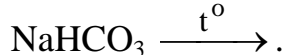
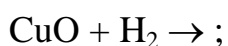
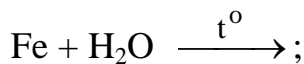
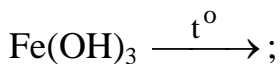
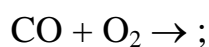
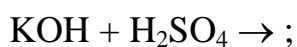
Налить в пробирку раствор медного купороса. Опустить очищенный железный гвоздь. Через некоторое время вынуть гвоздь и наблюдать изменения, происшедшие с ним. Составить уравнение.

## **23.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **23.4. Упражнения для самостоятельной работы**

Дописать уравнения реакций и определить тип реакции:



## 24. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 23\*

### РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

*Цель работы* – получить понятие о растворимости веществ в насыщенных и ненасыщенных растворах.

#### 24.1. Краткие теоретические сведения

Растворимость – это способность веществ растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости служит концентрация его насыщенного раствора. Растворимость выражают коэффициентом растворимости  $R$ , который показывает число граммов вещества, приходящихся на 100 г растворителя в насыщенном растворе при данной температуре. Например: растворимость поваренной соли при 20 °С составляет:

$$36 \text{ г на } 100 \text{ г воды} \rightarrow R_{\text{NaCl}}^{20^\circ \text{C}} = 36 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}.$$

Различают хорошо растворимые вещества ( $> 10$  г вещества в 100 г растворителя), малорастворимые ( $< 1$  г вещества на 100 г растворителя) и практически нерастворимые ( $< 0,01$  г вещества растворяется в 100 г растворителя). Обычно в полярных растворителях лучше растворяются вещества с ионным и ковалентным полярным типом связи.

Процесс растворения кристаллического вещества в жидком растворителе представляет собой два одновременно протекающих процесса.

I процесс. Разрушение кристаллической решетки. При этом разрушается связь между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе, что связано с затратой энергии ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ , т.е. происходит эндотермический процесс).

Энтальпия кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{реш}}$  – это изменение энергии системы в результате разделения 1 моля кристаллического вещества на отдельные молекулы или ионы.

В результате первого процесса происходит разрушение кристалла и распределение молекул или ионов между молекулами растворителя.

II процесс. Взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворенного вещества. При таком взаимодействии образуются соединения, называемые сольватами, а в случае, когда растворителем является вода, – гидратами.

При гидратации (сольватации) возникают связи между частицами растворенного вещества и растворителя, сопровождающиеся выделением энергии, – экзотермический процесс. Энтальпией гидратации  $\Delta H_h$  называется изменение энтальпии системы в процессе растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве воды при стандартных условиях ( $\Delta H_h < 0$ ).

Энтальпия (теплота) растворения является суммой энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_h$$

Если  $\Delta H_h$  по абсолютной величине превосходит  $\Delta H_{\text{реш}}$ , то процесс растворения сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ), а если  $\Delta H_{\text{реш}}$  превосходит  $\Delta H_h$  по абсолютной величине, то процесс растворения эндотермический ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ).

Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы ( $\Delta S_{\text{раств}} > 0$ ), так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом увеличивается неупорядоченность системы.

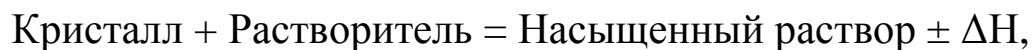
Возможность самопроизвольного протекания процесса растворения можно определить, вычислив изменение изобарного потенциала системы

$\Delta G_{\text{раств}}^0$  по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_{\text{раств}}^0 = \Delta H_{\text{раств}} - T \Delta S_{\text{раств}}$$

Если изменение изобарного потенциала системы отрицательно, то растворение протекает.

Растворимость веществ зависит от температуры. Растворение большинства солей сопровождается поглощением теплоты. Прилагая принцип Ле Шателье к равновесию:



приходим к выводу, что в тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, повышение температуры приводит к увеличению его растворимости. В случае же экзотермического процесса растворимость с ростом температуры понижается.

Зависимость между растворимостью веществ и температурой удобно изображать графически в виде кривых растворимости (рис.9)

Растворимость,  
г на 100 г воды

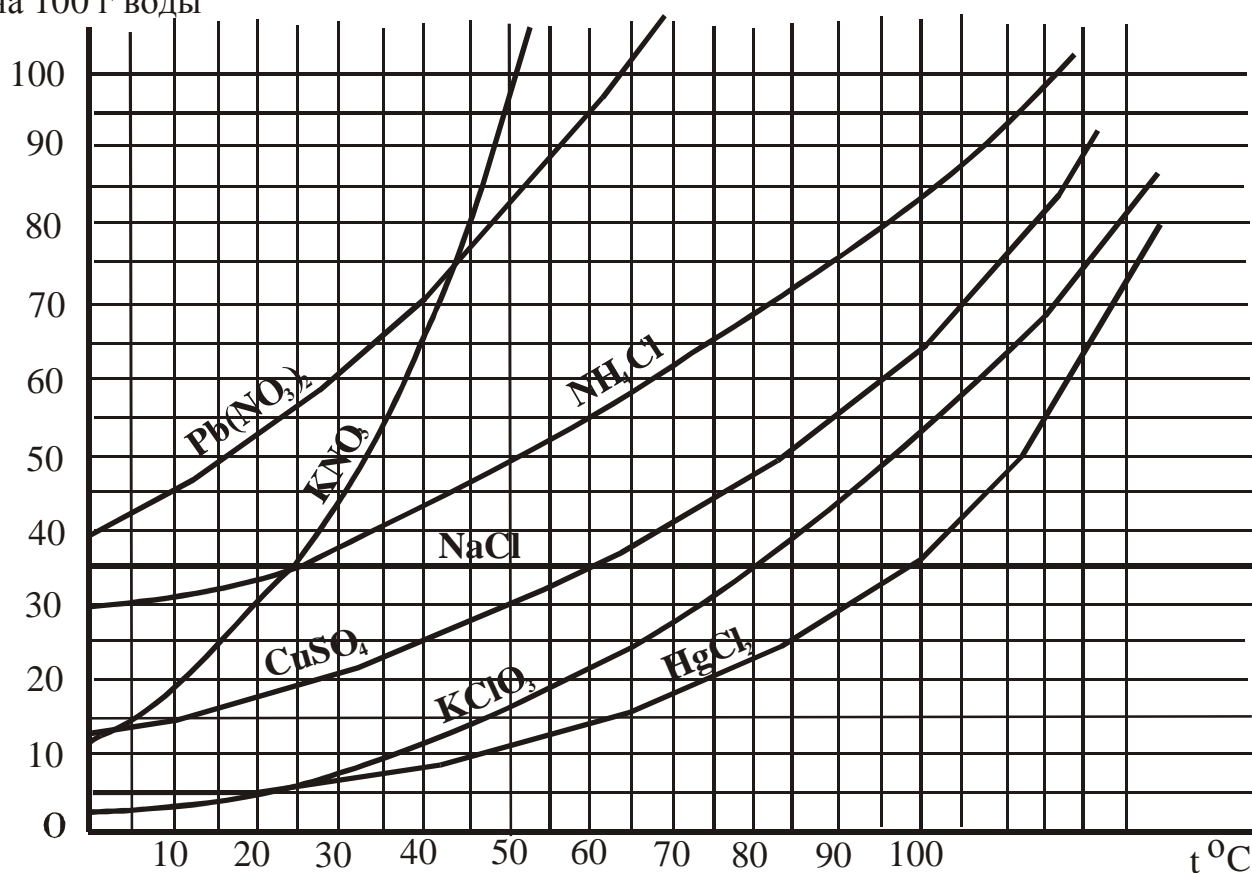


Рис.9. Кривые растворимости различных солей

Так как процесс растворения газа в жидкости сопровождается выделением тепла и уменьшением объема, то согласно принципу Ле Шателье растворимость газа в жидкости увеличивается при повышении давления и при понижении температуры.

Зависимость растворимости газа от давления выражается законом Генри – растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению:

$$X = K P,$$

где  $X$  – растворимость газа, мл в 1 мл жидкого растворителя;

$P$  – давление;

$K$  – коэффициент, характеризующий природу компонентов.

## ***24.2. Экспериментальная часть***

### ***24.2.1. Приборы и реактивы***

Электрические плитки, стаканы емкостью 150 мл, сухие пробирки, вата, порошкообразные  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , пипетки.

### ***24.2.2. Получение пересыщенного раствора***

а) Сухую пробирку до  $1/4$  ее объема наполнить кристаллами тиосульфата натрия, прибавить 1 каплю воды, содержимое пробирки осторожно нагревать до растворения всей соли, опуская пробирку в стакан с горячей водой. На стенках пробирки не должно быть кристалликов соли. Закрыть пробирку ватным тампоном и медленно охладить раствор до комнатной температуры.

б) Открыть пробирку и внести в раствор маленький кристаллик («затравку») той же соли: происходит кристаллизация соли из пересыщенного раствора. Отметить разогревание раствора при кристаллизации («проба рукой»).

### 24.2.3. Проведение аналогичного опыта с ацетатом натрия

(брать 2 капли воды)

Растворы с кристаллами слить в специальную склянку. Почему при выпадении из пересыщенного раствора твердой фазы выделяется тепло? Отметить в журнале сделанные наблюдения.

Построить кривую растворимости  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и определить растворимость при  $37^\circ\text{C}$ , пользуясь следующими данными:

Температура, $^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	60
Растворимость, г на 100 л воды	44,5	52,2	60,8	78,6	88,0	97,6

### 24.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 24.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Выразить в процентах концентрацию насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора хлорида натрия.
2. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Сколько граммов хлорида аммония выделится из раствора при охлаждении его до  $15^\circ\text{C}$ ?
3. Сколько литров воды потребуется для растворения 100 г сулемы  $\text{HgCl}_2$  при  $20^\circ\text{C}$ ?
4. Сколько граммов бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  выкристаллизуется из 70 г насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора, если его охладить до  $10^\circ\text{C}$ ?
5. При какой температуре растворимость нитрата свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и растворимость нитрата калия одинаковы?
6. При какой температуре 20 %-й раствор сульфата меди будет насыщенным?

7. Определить, будет ли растворяться NaCl в стандартных условиях, если известно, что  $\Delta H_{\text{реш. NaCl}} = 774$  кДж/моль;

$$\Delta H_{\text{h NaCl}} = -774 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{раств. NaCl}} = 43,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

## 25. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 24\*

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

**Цель работы:** составить представление о свойствах коллоидных растворов и способах получения их.

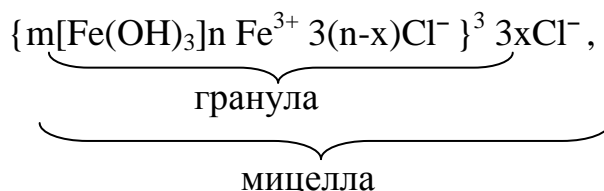
#### 25.1. Краткие теоретические сведения

Растворы представляют собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших частиц вещества, равномерно распределенных в другом веществе. Дисперсные системы отличаются между собой степенью дисперсности, то есть размерами распределенных частиц. В истинных растворах распределенными частицами являются молекулы и ионы растворенного вещества.

Коллоидные растворы представляют собой системы, в которых дисперсная фаза с частицами величиной от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см взвешена в дисперсионной среде.

По размерам частиц коллоидные растворы занимают среднее положение между грубыми взвесями и истинными растворами. Поэтому их можно получить либо дроблением крупных частиц (дисперсионные методы), либо конденсацией молекул в коллоидные частицы (конденсационные методы). Наименьшее количество коллоидного вещества, способное к самостоятельному существованию и определяющее все основные свойства коллоидной системы, называется мицеллой. В состав мицеллы входят: 1) ядро кристаллической структуры или аморфного строения; 2) двойной электрический

слой из сольватированных (гидратированных) ионов; 3) диффузная часть двойного слоя из противоионов. Ион, входящий в ядро частицы и определяющий его заряд, называется потенциалобразующим. Свободные ионы противоположного знака, окружающие заряженную частицу, называются противоионами. Например, мицеллу гидроксида железа (III) можно представить следующей схемой:



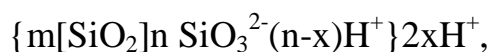
где  $m[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  – ядро мицеллы;

$\text{Fe}^{3+}$  – ионы, прочно адсорбированные на ядре (потенциалоопределяющие ионы);

$3(n-x)\text{Cl}^-$  – часть противоионов, входящих в адсорбционный слой;

$3x\text{Cl}^-$  – ионы, образующие внешний слой.

Мицелла кремниевой кислоты имеет строение:



где  $m \gg n$ .

По отношению коллоидных частиц к окружающей их дисперсионной среде коллоидные растворы делятся на лиофильные (для водных растворов – гидрофильные) и лиофобные (соответственно – гидрофобные). Характерным свойством веществ, образующих лиофильные коллоиды, является их способность поглощать данную жидкость при соприкосновении с ней – способность набухать с образованием геля (студня).

Леофобные коллоиды получают из веществ, практически нерастворимых в данной жидкости, и представляют собой мельчайшую взвесь кристалликов вещества.

В коллоидных растворах частицы участвуют в броуновском движении, силы тяжести для них невелики и они могут находиться сколь угодно долго во взвешенном состоянии. Устойчивость, связанная с силой тяжести и размерами частиц, называется седиментационной. Седиментационно



устойчивы все коллоидные растворы, так как размер их частиц очень мал и силы тяжести невелики.

Коагуляция – укрупнение частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения. Коагуляция происходит под действием электролитов (иногда неэлектролитов), при изменении температуры, при механическом воздействии, облучении элементарными частицами и т.д. Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную и быструю коагуляцию, называется порогом коагуляции (она выражается в миллимолях на литр коллоидного раствора). Коагуляционная способность электролита связана с валентностью ионов (чем выше валентность, тем меньшая концентрация электролита соответствует порогу коагуляции). Коагулирующий ион должен иметь заряд, противоположный заряду частицы.

Коагуляция гидрофобных коллоидных растворов ведет к образованию рыхлого осадка, почти не включающего в себя окружающую жидкость, и обычно является необратимым процессом.

Коагуляция гидрофильных коллоидов приводит к выделению частиц, захватывающих большое количество окружающей жидкости, и образованию студней (гелей). Этот процесс обратим для лиофильных коллоидных растворов.

## ***25.2. Экспериментальная часть***

### ***25.2.1. Приборы и реактивы***

Стакан на 50 мл, стеклянная палочка, пипетка. Растворы: 0,1 н – NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>; насыщен. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; конц. HCl ( $\rho = 1,19$ ).

### ***25.2.2. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III)***

В стакан емкостью 50 мл налить 20 мл дистиллированной воды и нагреть воду до кипения, после чего нагревание прекратить. В прокипячен-

ную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно внести 30 капель раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагреть и кипятить в течение 1-2 мин. Отметить цвет образовавшегося золя гидроксида железа.

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза хлорида железа (III). Написать формулу мицеллы гидроксида железа (III). Каков знак заряда ее гранулы?

### ***25.2.3. Коагуляция золя гидроксида железа (III) электролитами***

Налить в 3 пробирки по 1-3 мл полученного в предыдущем опыте гидрозоль железа (III). По каплям прибавить растворы:

- а) в первую пробирку – хлорида натрия 0,1 н;
- б) во вторую – сульфата натрия 0,1 н;
- в) в третью – гидрофосфата натрия 0,1 н.

Считать число капель до появления мути или осадка. Как влияет заряд коагулирующего иона на время, проходящее до начала коагуляции?

### ***25.2.4. Взаимная коагуляция зольей***

Налить в пробирку до 2/3 ее объема сероводородной воды и внести в нее одну каплю раствора сульфата меди. Отметить цвет полученного коллоидного раствора сульфида меди. Написать уравнение реакции образования сульфида меди. Составить формулу мицеллы сульфида меди, учитывая, что на поверхности коллоидной частицы адсорбируются ионы  $\text{HS}^-$ , получающиеся в результате диссоциации сероводорода:



Половину полученного коллоидного раствора сульфида меди отлить в другую пробирку и добавить такой же объем коллоидного раствора гидроксида железа (III), полученного в опыте п.25.2.2. Почему произошла коагуляция?

### ***25.2.5. Получение геля кремниевой кислоты из золя***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) внести 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный золь кремниевой кислоты нагреть слабым пламенем горелки до перехода в гель. Какое значение имеет нагревание? Коагуляция каких коллоидов приводит к образованию гелей?

### ***25.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***25.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какими способами можно отличить коллоидный раствор от истинного?
2. Коллоидный раствор иодида серебра был получен добавлением 1 мл 0,001 н раствора иодида калия к 1,2 мл раствора нитрата серебра той же концентрации. Написать уравнение реакции образования иодида серебра и формулу его мицеллы. Какие ионы будет адсорбировать коллоидная частица иодида серебра в том случае, если при получении коллоидного раствора в избытке окажется иодид калия?
3. Составить формулу мицеллы сульфида кадмия, полученной в избытке H<sub>2</sub>S.
4. Составить формулу мицеллы сульфида меди, полученной в избытке H<sub>2</sub>S.
5. К золю гидроксида железа (III) добавлены в отдельных сосудах одинаковые объемы 0,1 М растворов KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В каком случае коагуляция наступила раньше? Почему?

6. Составить формулу мицеллы хлорида серебра, полученную в избытке NaCl.

## 26. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 25\*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения жесткости воды.

#### 26.1. Краткие теоретические сведения [1, с.616-619]

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется жесткой водой.

Жесткость подразделяется на карбонатную и некарбонатную. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ; вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . При длительном кипячении воды карбонатная жесткость устраняется, поэтому она называется временной:



Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, остающаяся после такого кипячения, называется постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ .

Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды:

$$Ж_{\text{В}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

где  $Ж_{\text{В}}$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

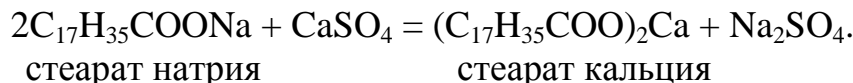
$[\text{Ca}^{2+}]$  – концентрация ионов кальция, мг/л;

$[\text{Mg}^{2+}]$  – концентрация ионов магния, мг/л.

Вода с жесткостью менее 4 мэкв/л называется мягкой, от 4 до 8 мэкв/л – средней и от 8 до 12 мэкв/л – жесткой.

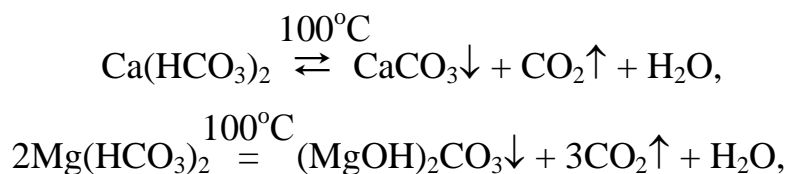
Присутствие в воде значительного количества солей кальция или магния делает воду непригодной для многих технических целей.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли пальмитиновой и стеариновой кислот переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:



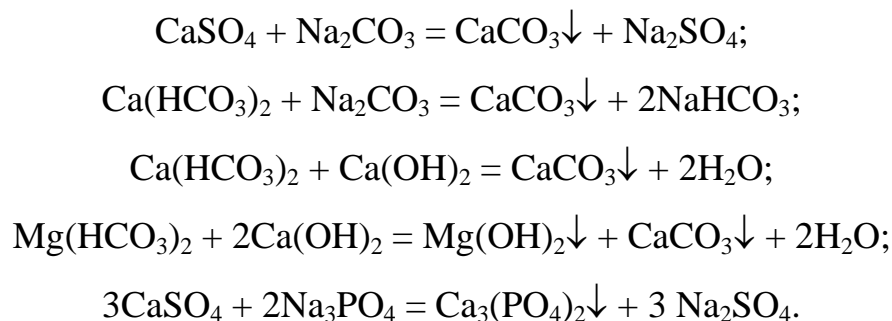
Удаление солей  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  называется водоумягчением.

Для устранения жесткости применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путем – введением в воду соответствующих реагентов. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в  $CaCO_3$  и  $(MgOH)_2CO_3$ :



в результате чего устраняется только карбонатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой (иногда фосфатом натрия, бурой):



Один из наиболее современных способов устранения жесткости воды основан на применении ионитов – веществ, содержащих в своем составе подвижные ионы, способные обмениваться на ионы внешней среды. Иони-

ты делятся на две группы. Одни из них обменивают свои катионы на катионы среды и называются катионитами, другие обменивают анионы и называются анионитами.

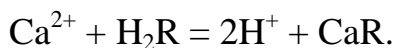
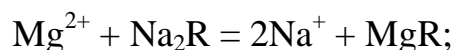
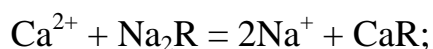
Состав катионитов условно можно выразить общей формулой:



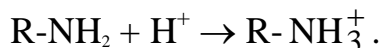
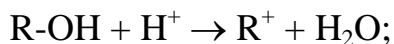
где  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  – подвижные катионы;

$\text{R}^{2-}$  – частица, несущая отрицательный заряд.

Если пропускать воду через слой катионита, то ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  будут обмениваться на ионы кальция и магния. Схематически эти процессы выражаются уравнениями:



Жесткость воды при этом устраняется. Чтобы удалить из воды накопившиеся ионы водорода, изменяющие pH раствора, воду пропускают через аниониты R-OH или R-NH<sub>2</sub>, содержащие одну из основных групп:



## ***26.2. Экспериментальная часть***

### ***26.2.1. Приборы и реактивы***

Электроплиты, бюретки емкостью 25 мл, мерные колбы емкостью 100 мл, конические колбы емкостью 250 мл, воронки для бюреток, индикатор метиловый оранжевый, 0,1 н раствор соляной кислоты, щелочная смесь (составляется из одинаковых объемов 0,1 н растворов NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### ***26.2.2. Определение временной жесткости***

Способ основан на реакции между соляной кислотой и гидрокарбонатами:



При титровании кислотой добавленный в воду индикатор метиловый оранжевый изменит окраску, как только в растворе появится очень небольшой избыток кислоты.

Отмерить с помощью мерного цилиндра в две колбы по 100 мл водопроводной воды и прибавить в каждую по 2-3 капли метилового оранжевого. Одна из колб будет служить контрольной. Во вторую колбу приливать из бюретки по каплям 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска из желтой превратится в оранжево-розовую (цвет сравнивать с цветом в контрольной колбе). Титрование повторяют 2-3 раза. Расхождение в объеме кислоты при титровании не должно превышать 0,05 мл. Для расчетов принимают средний результат.

Расчет временной жесткости воды производить по формуле

$$Ж_{\text{воды}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{воды}}},$$

где  $Ж_{\text{воды}}$  – временная жесткость воды, мэкв/л;

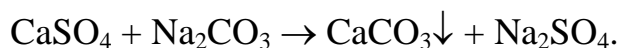
$N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты;

$V_{\text{HCl}}$  – объем раствора кислоты, мл;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, мл.

### **26.2.3. Определение общей жесткости воды**

Способ основан на осаждении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  раствором щелочной смеси, состоящей из NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Щелочную смесь берут в избытке. Непрореагировавшая часть смеси определяется титрованием соляной кислотой. Зная, сколько щелочной смеси ушло на титрование солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , вычисляют общую жесткость воды.

Отмерить мерным цилиндром в колбу 100 мл испытуемой воды и прибавить к ней 20 мл 0,1 н раствора щелочной смеси (10 мл 0,1 н NaOH и

10 мл 0,1 н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Кипятить раствор в течение 3 мин, дать ему остыть и охлажденный раствор профильтровать через складчатый фильтр. К фильтрату добавить 2-3 капли метилового оранжевого и титровать 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски в оранжево-розовую.

Вычислить общую жесткость воды:

$$J_o = \frac{(N_{\text{щ}} V_{\text{щ}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) 1000}{V_{\text{воды}}},$$

где  $J_o$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

$N_{\text{щ}}$  – нормальная концентрация раствора щелочной смеси;

$V_{\text{щ}}$  – объем раствора щелочной смеси, мл;

$N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты;

$V_{\text{HCl}}$  – объем раствора кислоты, израсходованной на титрование, мл;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, мл.

Вычислить постоянную жесткость:

Жесткость постоянная = Жесткость общая – Жесткость карбонатная.

К какому типу жесткости относится исследованная вода?

### ***26.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***26.4. Задачи и вопросы для самостоятельной работы***

1. Что такое временная и постоянная жесткость? В каких единицах она измеряется?

1. Как устраняется карбонатная и постоянная жесткость воды?
2. Почему жесткая вода непригодна для многих технических целей?
3. Почему жесткая вода непригодна для многих технических целей?



4. Вычислить жесткость воды, зная, что для ее устранения пошло 265 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в расчете на  $1 \text{ м}^3$  воды.

5. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна 1,785 мэкв/л. Определить массу  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в 1 л воды.

6. Жесткость воды 3,5 мэкв/л. Какое количество соды необходимо внести в  $3 \text{ м}^3$  воды для устранения жесткости?

7. Рассчитать жесткость воды, в 4 л которой содержится 1,296 г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

## 27. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 26\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУПП ТИТАНА, ВАНАДИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Цель работы* – связать особенности строения атома, физические константы элементов побочных подгрупп IV и V групп с химическими свойствами соединений.

#### 27.1. Теоретическая часть

Титан, ванадий и их аналоги относятся к элементам d-семейства. Атомы имеют в наружном слое по 2 электрона, а заполнению подвергается предыдущий d -подуровень. Отсюда металлические свойства элементов.

Физические свойства элементов отражены в табл. 13.

Сравнение физических констант показывает, что металлические свойства в подгруппах d-металлов сверху вниз ослабевают, увеличивается устойчивость их в агрессивных средах.

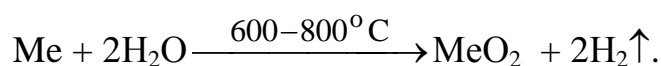
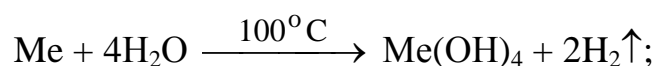
Общим для данных металлов является их способность покрываться на воздухе защитным оксидным слоем. Поэтому в обычных условиях металлы малоактивны. Нагревание и раздробление активизируют металлы. В этих условиях они реагируют с галогенами: азотом, серой, фосфором, углеродом,

кремнием. Ti, Zr, Hf способны поглощать значительные количества водорода. Присутствие гидридов в металлах (состав их MeH<sub>2</sub>) повышает хрупкость сплавов. Образование нитридов и карбидов в сплавах способствует повышению твердости и тугоплавкости.

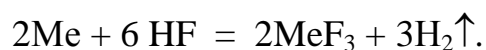
Таблица 13

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	R <sub>ат</sub> , нм	I, кДж/моль	E <sup>o</sup> Me/Me <sup>n+</sup> , В	ρ·10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Ti	+22	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	0,146	658	-1,63	4,505	1953	+2,+3,+4	0.6
Zr	+40	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	0,160	660	-1,43	6,45	2125	+2,+3,+4	0,025
Hf	+72	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	0,159	675	-1,57	13,1	2495	+4,+2,+3	3,2·10 <sup>-4</sup>
V	+23	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	0,134	650	-1,115	5,96	2190	+2,+3,+4,+5	15·10 <sup>-3</sup>
Nb	+41	4d <sup>1</sup> 5s <sup>1</sup>	0,145	664	-1,1	8,57	2731	+5	2·10 <sup>-3</sup>
Ta	+73	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	0,146	743	-	16,6	3273	+5	2·10 <sup>-4</sup>

Порошкообразные металлы подгруппы титана окисляются кипящей водой или водяными парами по схемам :

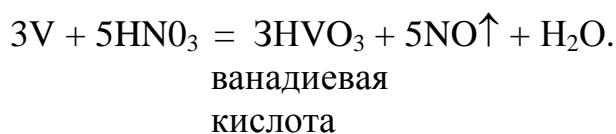
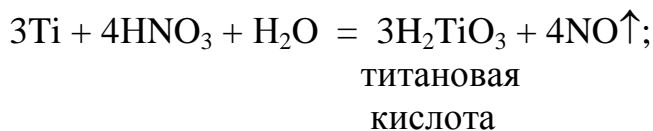


Одним из наиболее активных растворителей этих металлов является раствор плавиковой кислоты любой концентрации:

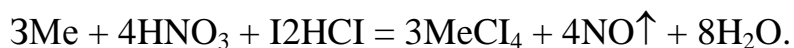


Растворы кислот соляной и разбавленной серной окисляют металлы подгруппы титана до степени окисления +3, а металлы подгруппы ванадия, благодаря поверхностной оксидной пленке, не реагируют ни с водой, ни с растворами кислот.

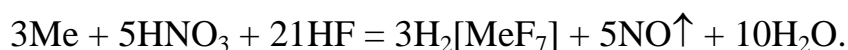
Азотная кислота способна окислять металлы и особенно активно при нагревании :



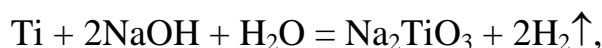
Металлы подгруппы титана способны растворяться в царской водке:



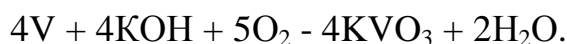
Лучшим растворителем для металлов обеих групп является смесь азотной и плавиковой кислот :



Со щелочами металлы реагируют либо при нагревании:



либо при сплавлении:



Характер оксидов зависит от степени окисления элемента (табл.14).

Таблица 14

Свойства	Оксиды	Гидроксиды	Соли
Основные	TiO, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Me(OH) <sub>2</sub> , Me(OH) <sub>3</sub>	MeX <sub>2</sub> , MeX <sub>3</sub>
Амфотерные	TiO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub>	Ti(OH) <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> титановая кислота  V(OH) <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> тетраванадиевая кислота	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – сульфат титана(IV) Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – титанат натрия (получается при сплавлении)  VOCl <sub>2</sub> – хлорид ванадила
Кислотные	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> VO <sub>3</sub> – метаванадиевая кислота  H <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> – ортованадиевая кислота	NaVO <sub>3</sub> } } ванадаты Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> }



В одну пробирку прибавить 5-6 капель 4 н раствора серной кислоты, Наблюдать растворение осадка. Во вторую пробирку прибавить 5-6 капель 4 н раствора щелочи. Растворяется ли осадок в избытке щелочи ?

Сделать вывод, какие свойства  $Ti(OH)_4$  преобладают.

### ***27.2.3. Гидролиз сульфата титана***

Внести в пробирку 3-4 капли раствора сульфата титана (IV) и такой же объем дистиллированной воды. Кипятить раствор 2-3 мин и наблюдать выпадение белого осадка  $TiO(OH)_2$ .

Написать уравнения реакций гидролиза сульфата титана на холоде (по II ступени) и при нагревании (по IV ступени).

### ***27.2.4. Восстановление сульфата Ti (IV) цинком***

В пробирку с раствором сульфата титана (IV) внести кусочек цинка. Содержимое пробирки осторожно нагреть до окрашивания раствора в фиолетовый цвет, характерный для иона титана (III). Написать уравнение реакции.

### ***27.2.5. Получение и свойства оксида ванадия (У)***

Поместить небольшое количество ванадата аммония в фарфоровый тигель и сильно нагреть его до прекращения выделения аммиака. После охлаждения тигеля растворить полученный оксид в воде и проверить раствор на лакмус. Написать уравнения реакций.

### ***27.2.6. Окислительные свойства ванадатов***

К насыщенному раствору ванадата аммония (12-15 капель) добавить 4-5 капель концентрированной соляной кислоты (плотностью 1,19 г/мл ) и 2-3 кусочка цинка. Наблюдать последовательное изменение окраски раствора. При каждом появлении новой окраски перенести по 3 капли раствора в чистые пробирки. Отметить и объяснить изменение желтой окраски на зе-

леную, голубую и снова зеленую, затем – на фиолетовую окраску раствора. Написать уравнения реакций последовательного восстановления соединений ванадия.

### **27.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **27.4. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Составить уравнения следующих реакций :



2. Дописать и уравнивать следующие схемы реакций :



## **28. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 27\***

### **СВОЙСТВА ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

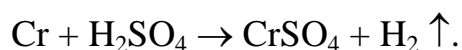
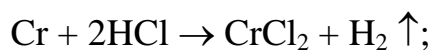
**Цель работы** – изучить химические свойства хрома, свойства его соединений. Познакомиться с применением металлов в технике.

#### **28.1. Краткие теоретические сведения**

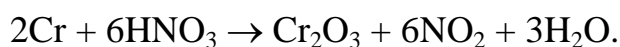
Хром, молибден, вольфрам – элементы VI группы побочной подгруппы периодической системы элементов. Физические свойства хрома, молибдена и вольфрама приведены в табл. 15.

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат, нм}$	$I, \frac{кДж}{моль}$	$E^o_{Me/Me^{n+}}, В$	$\rho \cdot 10^{-3}, \frac{кг}{м^3}$	$T_{пл}, К$	Степень окисления	В природе, мас. %
Cr	24	$\dots 3d^5 4s^1$	0,127	652	-0,74	7,2	2123	+2,+3,+6	$6 \cdot 10^{-3}$
Mo	42	$\dots 4d^5 5s^1$	0,139	688	-0,2	10,2	2894	+4, +6	$3 \cdot 10^{-4}$
W	74	$\dots 5d^4 6s^2$	0,140	770	-0,05	19,2	3663	+4, +6	$6 \cdot 10^{-4}$

При обычной температуре эти металлы не взаимодействуют с кислотой. Хром сохраняет пассивность в широком интервале температур за счет устойчивой оксидной пленки. При горении в кислороде порошкообразный хром образует оксиды :  $CrO$ ,  $Cr_2O_3$ . Молибден и вольфрам реагируют при температурах выше 773-873 К, образуя оксиды:  $MoO_2$ ,  $MoO_3$  и  $WO_2$ ,  $WO_3$ . Все металлы реагируют с фтором на холоде; с хлором – при нагревании, с бромом – только хром и молибден; с йодом – только хром. Молибден и вольфрам дают высшие гексагалиты ( $MoF_6$ ,  $WF_6$ ), хром таких соединений не образует. Хром поглощает водород, молибден и вольфрам поглощают водород при  $T > 1473$  К. С азотом хром, молибден и вольфрам при  $T > 1273$  К образуют нитриды состава  $Me_2N$ ,  $MeN$ . При высоких температурах с углеродом образуются разнообразные карбиды :  $Cr_4C$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoC$ ,  $W_2C$  и  $WC$ . При обычных условиях металлы не взаимодействуют с водой. Хром растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах, вытесняя водород:



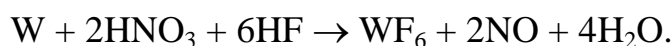
Азотная кислота пассивирует хром :



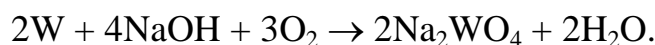
Молибден растворяется в  $HNO_3$  :



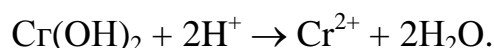
Вольфрам растворяется в азотной кислоте в присутствии плавиковой HF или соляной HCl кислот :



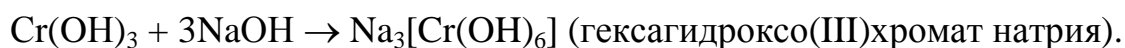
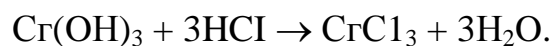
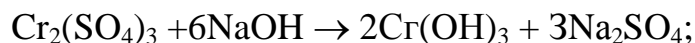
В присутствии окислителей вольфрам реагирует с расплавом щелочи:



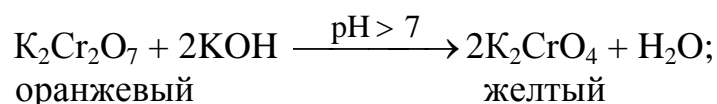
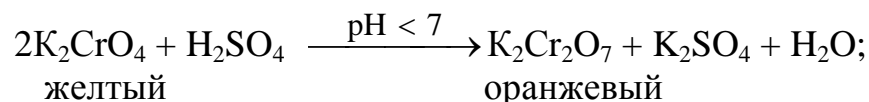
Химический характер гидроксидов хрома соответствует характеру оксидов : Cr(OH)<sub>2</sub> – основание, нерастворимое в воде, растворимое в кислотах:



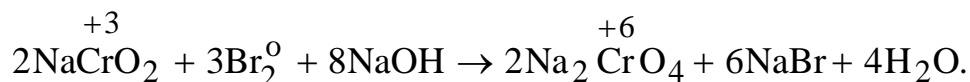
Свежеосаждённый Cr(OH)<sub>3</sub> обладает амфотерными свойствами :



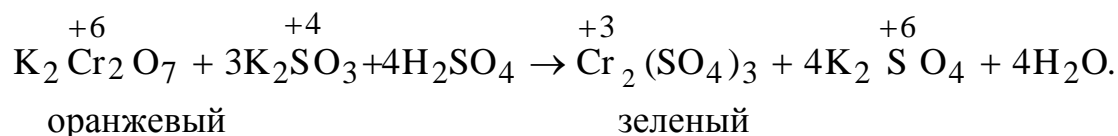
Оксиду CrO<sub>3</sub> соответствуют кислоты : хромовая H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (соли – хроматы), двухромовая – H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (соли – дихроматы). Хромовые кислоты существуют только в растворах. Хроматы легко переходят в дихроматы и наоборот при изменении pH раствора :



Под действием сильных окислителей соединения хрома (III) переходят в соединения хрома (VI):



Соединения хрома (VI) – окислители, особенно в кислой среде. Восстановление хрома (VI) идет до хрома (III). Например :





Нитриды вольфрама, молибдена и хрома – твердые вещества, используемые для упрочнения поверхности других металлов. Карбиды металлов – тугоплавкие, очень твердые вещества. Карбиды вольфрама почти не уступают по твердости алмазу. В современном машиностроении хром, молибден и вольфрам применяются для легирования сталей (нержавеющих, повышенной твердости, инструментальных, жаропрочных).

## **28.2. Экспериментальная часть**

### **28.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички. Растворы: 2 н  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2 н  $\text{NaOH}$ ; 2 н  $\text{HCl}$ ; 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 3 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Сухие вещества:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **28.2.2. Получение гидроксида хрома и определение его свойств**

В две пробирки поместить по 3-4 капли раствора сульфата хрома (III) и добавить по каплям 2 н раствор едкого натра. В первую пробирку добавить по каплям 2 н раствор соляной кислоты, во вторую – 2 н раствор щелочи  $\text{NaOH}$  до растворения осадка.

### **28.2.3. Восстановительные свойства солей хрома (III)**

К полученному в опыте п. 28.2.2 раствору  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$  добавить 1-2 капли щелочи и 3-5 капель 3 %-го раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагреть смесь до изменения окраски.

### **28.2.4. Переход хромата калия в дихромат**

В пробирку внести 3-4 капли раствора хромата калия и прибавить по каплям 2 н раствор серной кислоты.

### **28.2.5. Переход дихромата калия в хромат**

В пробирку внести 3-4 капли раствора дихромата калия и прибавить по каплям 2 н раствор щелочи до изменения окраски.

### 28.2.6. Окислительные свойства дихроматов

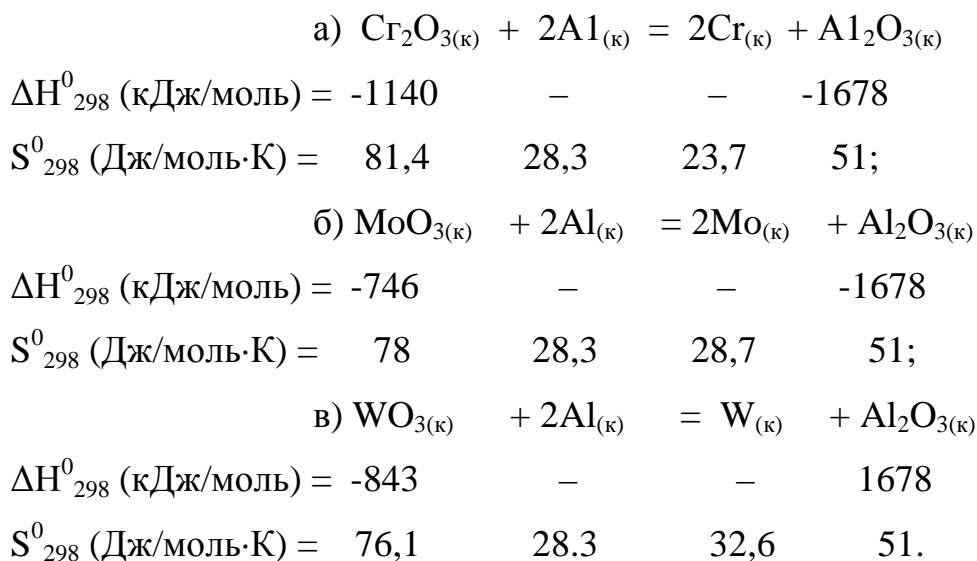
В три пробирки внести по 3-4 капли дихромата калия и такое же количество раствора серной кислоты (1:1). В первую пробирку добавить несколько кристалликов нитрита натрия, во вторую – сульфата железа (II), а в третью – сульфита натрия.

### 28.3. Содержание отчета

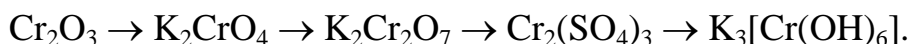
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 28.4. Упражнения и задачи для самостоятельной работы

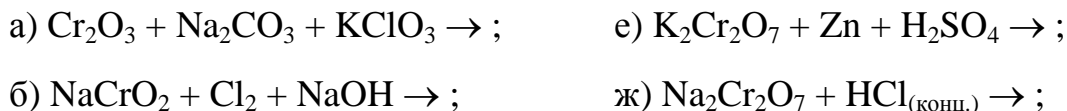
1. Рассчитать тепловые эффекты (при 298 К) реакций и оценить возможность их протекания :

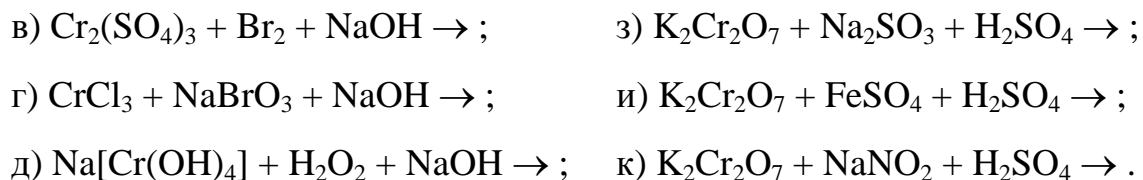


2. Осуществить превращения:



3. Составить уравнения следующих реакций:





## 29. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 28\*

### СВОЙСТВА МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить химические свойства марганца, свойства его соединений.

#### 29.1. Краткие теоретические сведения

Марганец, технеций, рений входят в побочную подгруппу VII группы периодической системы элементов. Физические свойства марганца, технеция и рения приведены в табл. 16.

Таблица 16

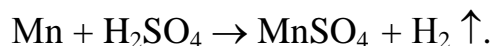
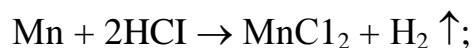
Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{\text{ат}}$ , нм	$I$ , кДж/моль	$E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{\text{пл}}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Mn	25	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	0,130	717	-1,17	7,2-7,3	1520	+2,+3,+4, +6, +7	8·10 <sup>-2</sup>
Tc	43	...4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	0,136	702	+0,4	11,5	2400	+4, +7	—
Re	75	...5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	0,137	769	+0,3	20,5	3448	+5, +7	9·10 <sup>-8</sup>

Порошкообразные марганец и рений сгорают в кислороде, образуя оксиды  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Компактные металлы пассивируются на воздухе. С галогенами марганец образует  $\text{MnF}_2$ ; рений с фтором –  $\text{ReF}_6$ ; с хлором –  $\text{ReCl}_5$ . Марганец и рений при повышении температуры растворяют водород. При повышении температуры  $> 1200^\circ\text{C}$  марганец и рений образуют нитри-

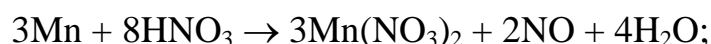
ды:  $\text{Mn}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{N}$ . С углеродом марганец реагирует в расплаве, образуя  $\text{Mn}_3\text{C}$ . Порошкообразный марганец вытесняет водород из воды:



Из раствора соляной и серной кислот марганец также вытесняет водород:



Марганец легко окисляется концентрированными азотной и серной кислотами:



Рений окисляется только азотной кислотой, образуя рениевую кислоту:

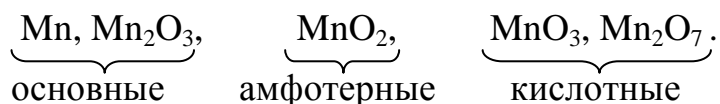


Со щелочами рений в присутствии окислителей образует соли:

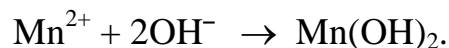


Технеций, как и рений, растворяется в концентрированной азотной кислоте, образуя технециевую кислоту  $\text{HTcO}_4$ .

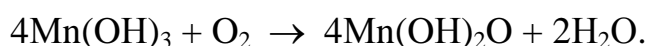
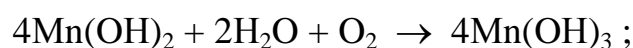
Марганец образует с кислородом соединения:



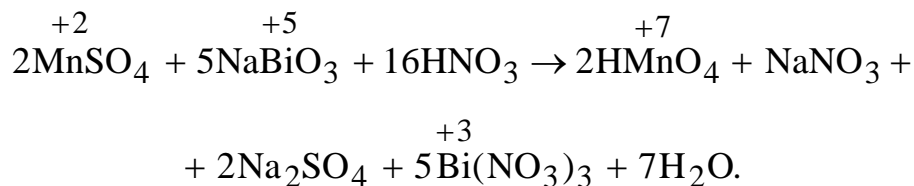
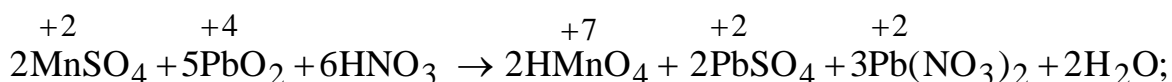
Свойства оксидов рения аналогичны,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  – кислотный. Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов. При взаимодействии солей марганца (II) со щелочами образуется гидроксид бело-розового цвета:



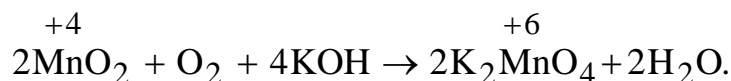
На воздухе этот гидроксид буреет, окисляясь до  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , а затем – до  $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{O}$ :



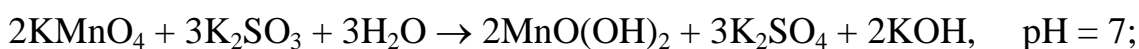
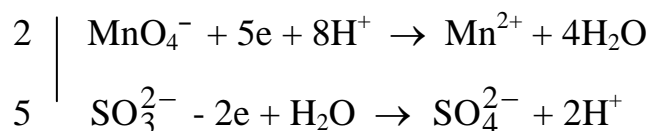
При действии сильных окислителей  $Mn^{2+}$  переходит в  $MnO_4^-$  :



$Mn(OH)_4$  амфотерен, образует при растворении в кислотах соли:  $MnCl_4$ ,  $Mn(SO_4)_2$ ; при растворении в щелочах дает соли марганцоватистой кислоты :  $K_4MnO_4$ ,  $Ca_2MnO_4$ . Манганиты можно получить при сплавлении  $MnO_2$  со щелочами. В присутствии окислителей получаем соли марганцоватой кислоты – манганаты:



Манганаты щелочных металлов растворимы в воде, ионы  $MnO_4^{2-}$  окрашивают растворы в темно-зеленый цвет. Марганцовая кислота  $HMnO_4$  – сильная кислота. Её соли – перманганаты – являются сильными окислителями:



При прокаливании соли марганцевой кислоты разлагаются :



Нитриды марганца  $Mn_3N_2$ ,  $Mn_2N$  – твердые, химически стойкие соединения, упрочняющие поверхность металла. Карбид марганца  $Mn_3C$  обладает высокой твердостью, что используется при легировании сталей. Основная масса марганца в виде ферромарганца (80-85% Mn, до 7 % C; 13-18% Fe) идет для получения сталей и чугунов.

## **29.2. Экспериментальная часть**

### **29.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички, шпатель. Растворы : 2 н  $\text{MnSO}_4$ , 2 н  $\text{NaOH}$ , 2 н  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}$ конц. ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ). Сухие вещества :  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **29.2.2. Гидроксид марганца (II) и его свойства**

В две пробирки внести по 2-3 капли раствора сульфата марганца и по 2-3 капли 2 н раствора щелочи  $\text{NaOH}$ . Первую пробирку оставить на воздухе, во вторую прилить 5-6 капель 2 н раствора соляной кислоты  $\text{HCl}$ .

### **29.2.3. Окисление соли марганца (II) висмутатом натрия**

Поместить в пробирку одну каплю раствора сернокислого марганца и 5-6 капель 2 н раствора азотной кислоты. Добавить шпателем немного висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ .

### **29.2.4. Окислительные свойства диоксида марганца**

В пробирку поместить немного диоксида марганца и 2-3 капли концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ).

### **29.2.5. Окислительные свойства перманганата калия**

В три пробирки внести по 3-4 капли раствора перманганата калия. В первую добавить 2 капли 2 н раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – 3-4 капли 2 н раствора щелочи. Во все три пробирки прибавить по несколько кристалликов сульфита натрия.

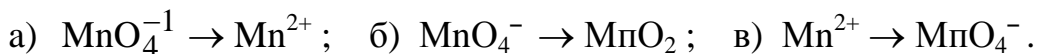
## **29.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

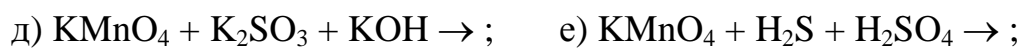
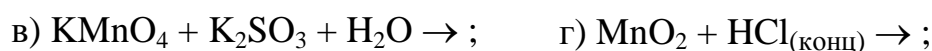
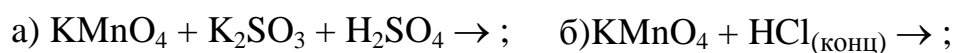
## 29.4. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Сколько граммов перманганата калия потребуется для окисления 7,60 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в нейтральном и кислом растворах ?

2. Написать молекулярные уравнения реакций, соответствующих переходу ионов :



3. Закончить уравнения реакций :



4. Как осуществить превращения :



## 30. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 29\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Цель работы* – изучить важнейшие свойства железа, кобальта, никеля – основных металлов современной индустрии, а также свойства их соединений.

#### 30.1. Краткие теоретические сведения

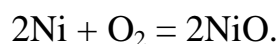
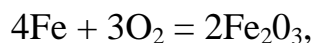
Физические свойства в значительной мере определяют химический характер элементов (табл.17).

Таблица 17

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат}$ , нм	$I$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$E^{\circ}_{\text{Me/Me}^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , $\text{кг/м}^3$	$T_{пл}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Fe	26	$\dots 3d^6 4s^2$	0,126	762	-0,44	7,87	1812	+2, +3, +6	4,0
Co	27	$\dots 3d^7 4s^2$	0,125	758	-0,277	8,84	1765	+2, +3	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni	28	$\dots 3d^8 4s^2$	0,124	736	-0,25	8,91	1728	+2, +3	$2 \cdot 10^{-2}$

Наиболее характерной особенностью простых веществ данных металлов является их повышенная магнитная восприимчивость. В чистом виде все три металла пластичны; примеси сильно влияют на механические свойства.

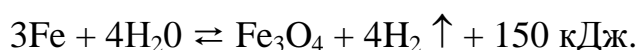
Химическая активность уменьшается от железа к никелю. В мелко раздробленном виде эти металлы самовоспламеняются на воздухе (пиррофорны), а в компактной массе устойчивы к кислороду воздуха. Загораются при нагревании :



Углерод при высоких температурах взаимодействует с Fe, Co, Ni, образуя карбиды состава  $\text{Me}_3\text{C}$ ,  $\text{Me}_2\text{C}$ . На основе  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит) готовят тугоплавкие стали с различными свойствами. Нитриды металлов получают косвенным путем. Азотированная сталь приобретает высокую коррозионную стойкость и твердость, сопротивление износу.

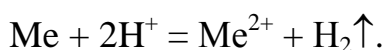
Продукты взаимодействия металлов семейства железа с серой и фосфором – сульфиды и фосфиды – оказывают вредное влияние на качество сплавов.

При высоких температурах железо взаимодействует с водяным паром по уравнению





Соляная, разбавленная серная кислоты растворяют Fe, Co, Ni с образованием солей металлов (II) :

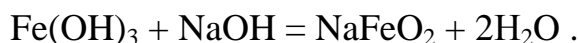


Концентрированные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) и  $\text{HNO}_3$  (60 %) в холодном состоянии пассивируют данные металлы. При разбавлении или нагревании металлы растворяются в кислотах до степени окисления +3. Продуктами восстановления  $\text{HNO}_3$  могут быть  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{NH}_3$  (с разбавлением понижается степень окисления), а  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

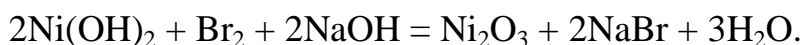
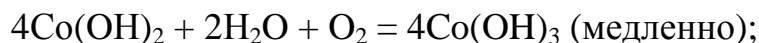
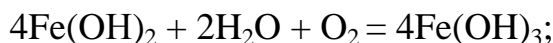
Со щелочами Fe, Co и Ni не реагируют.

Железо образует с кислородом несколько оксидов:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Аналогичны по составу оксиды Co и Ni. Все оксиды нерастворимы в воде и щелочах. С кислотами они образуют соли.

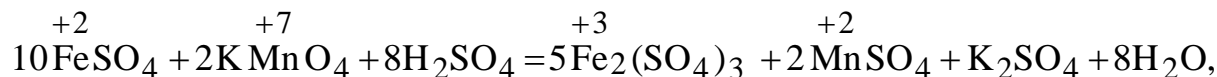
Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  и  $\text{Me}(\text{OH})_3$  растворяются в сильных кислотах, а  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – и в концентрированных горячих щелочах с образованием ферритов:



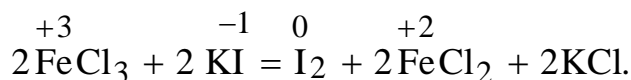
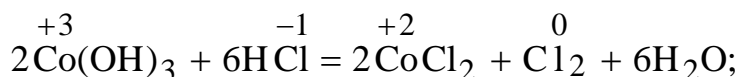
Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  неустойчивы в окислительных средах. В ряду  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$  устойчивость возрастает:



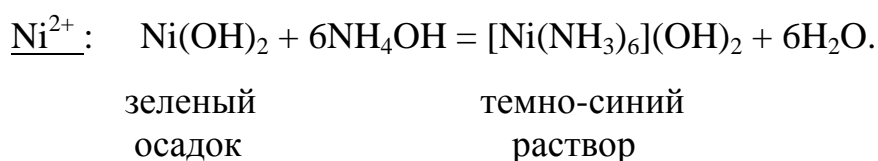
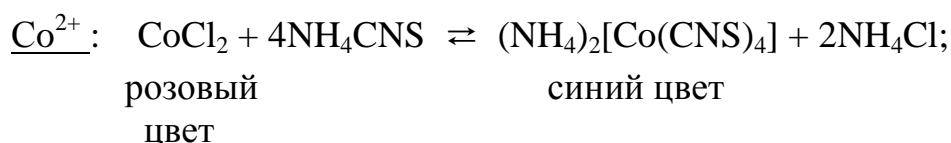
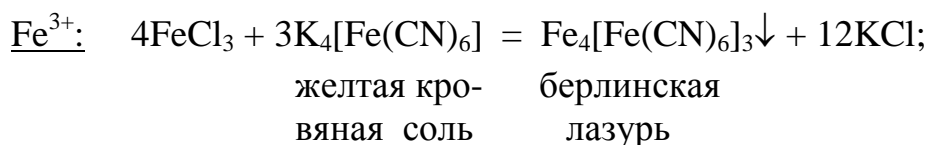
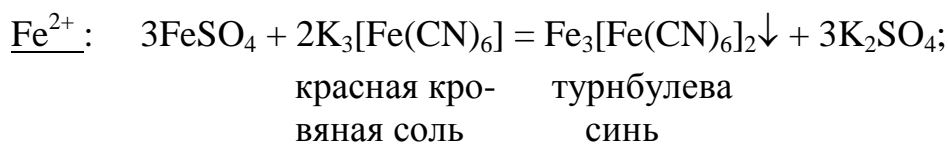
Соединения Me (II) проявляют восстановительные свойства:



а соединения Me (III) могут быть слабыми окислителями:



Качественные реакции на ионы :



## **30.2. Экспериментальная часть**

### **30.2.1. Реактивы**

2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>; конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; насыщ. и разб. раствор NH<sub>4</sub>CNS; растворы FeSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], KCl; изоамиловый спирт.

### **30.2.2. Взаимодействие железа с кислотами**

В три пробирки налить по 5 капель 2н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В четвертую пробирку поместить 3 капли концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$ ). В каждую пробирку поместить немного железных опилок; пробирку с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагреть. Затем в каждую пробирку прибавить по 1 капле роданида аммония или калия. Убедиться в том, что в соляной и разбавленной серной кислотах образуются ионы Fe (II), а в азотной и концентрированной серной кислотах – ионы Fe (III). Написать уравнения реакций.

### ***30.2.3. Получение гидроксидов Fe (II), Co (II), Ni (II)***

Налить в пробирки отдельно по 5-7 капель растворов солей Fe (II), Co (II), Ni (II) и подействовать на них раствором щелочи до выпадения осадков, а в пробирке с солью кобальта – до изменения выпавшего вначале синего цвета осадка основной соли кобальта  $\text{CoOHCl}$  в розовый  $\text{Co(OH)}_2$ . Пробирки сохранить для следующего опыта.

### ***30.2.4. Окисление дигидроксидов в тригидроксиды***

Полученные в предыдущем опыте осадки размешать стеклянной палочкой, слегка нагреть. Изменение наблюдается только в пробирке с  $\text{Fe(OH)}_2$ . В пробирки с  $\text{Co(OH)}_2$  и  $\text{Ni(OH)}_2$  прилить под тягой несколько капель бромной воды. Нагреть пробирку с  $\text{Ni(OH)}_2$ , наблюдать почернение осадка вследствие образования  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  черного цвета.

Написать уравнения реакций и сделать вывод об относительной легкости окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

### ***30.2.5. Восстановительные свойства $\text{Fe}^{2+}$***

Поместить в пробирку 5-6 капель раствора перманганата калия и 2 капли 2н раствора серной кислоты, затем 5-6 капель раствора  $\text{FeSO}_4$ . Обратить внимание на обесцвечивание раствора вследствие восстановления в кислой среде фиолетового  $\text{MnO}_4^-$  в практически бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом

### ***30.2.6. Окислительные свойства иона $\text{Fe}^{3+}$***

Налить в пробирку 3-4 капли раствора KI и подействовать на него раствором соли железа (III). Убедиться в образовании свободного иода с помощью крахмального клейстера. Написать уравнение реакции.

### **30.2.7. Комплексные соединения железа**

а) Получение берлинской лазури. К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель воды и каплю раствора гексацианоферрата (III) калия (желтой кровяной соли). Наблюдать появление осадка берлинской лазури. Исследовать отношение берлинской лазури к действию щелочи.

б) Получение турнбулевой сини. К раствору соли Мора прибавить 1-2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Образуется осадок турнбулевой сини. Проверить отношение осадка к действию щелочи. Написать уравнения реакций.

в) Получение роданида железа (III). К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавить каплю раствора роданида калия или аммония. Исследовать отношение роданида  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  к щелочам. Сравнить наблюдаемое явление с предыдущими случаями образования комплексов железа.

### **30.2.8. Комплексные соединения кобальта**

Налить в пробирку 2-3 капли розового раствора соли кобальта (II) и добавить несколько капель насыщенного раствора  $\text{KCNS}$ . Добавить в пробирку несколько капель амилового спирта и встряхнуть ее. Наблюдать появление синего кольца в верхнем слое раствора. Сделать вывод об устойчивости комплекса  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  в различных средах.

## **30.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятые из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклянная посуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратит внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

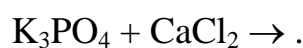
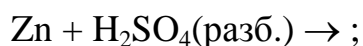
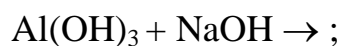
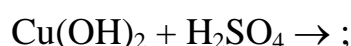
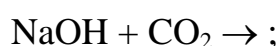
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

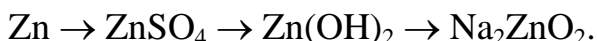
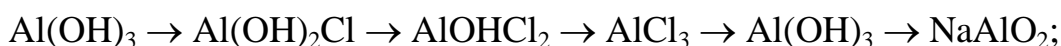
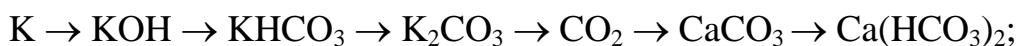
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A \text{ (атомная масса)}}{B \text{ (валентность)}}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M(\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M(\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M(\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов  $\text{Me}$ ;

$B$  – валентность  $\text{Me}$ .

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

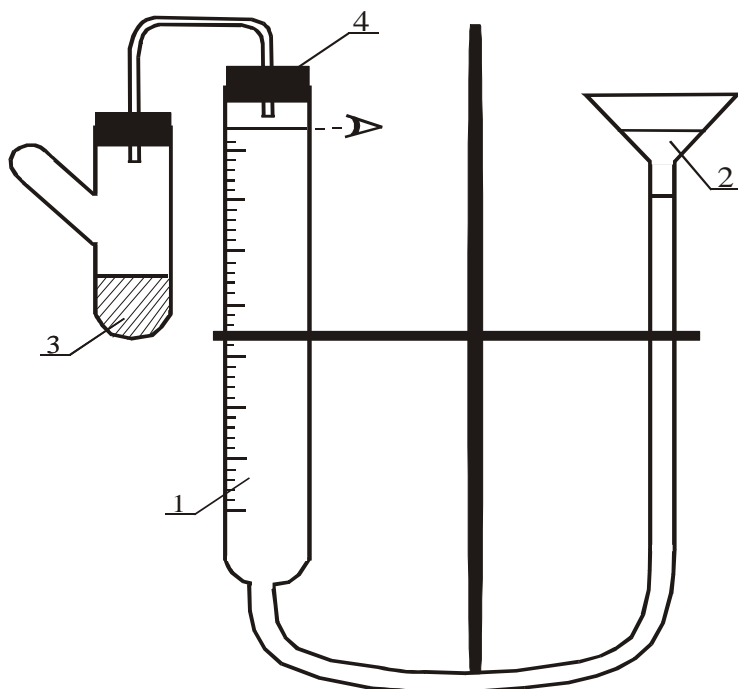


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### *4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]*

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{pV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$p$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

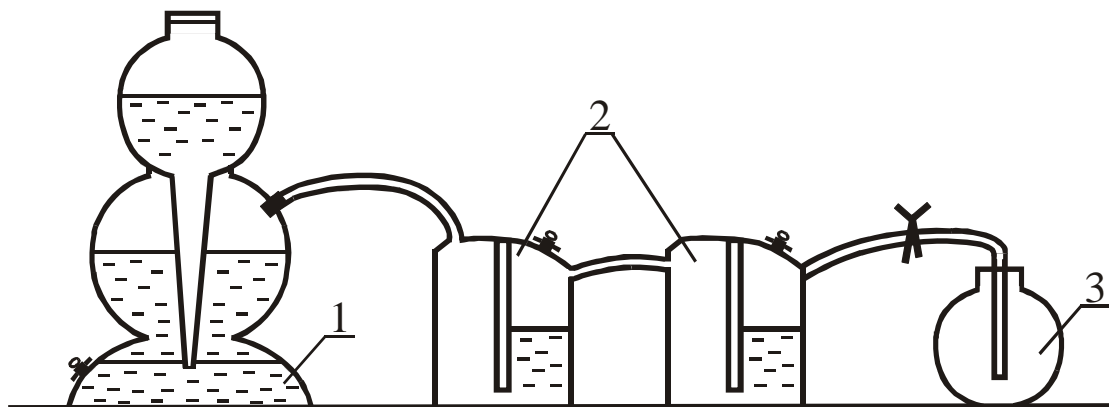


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при  $21^\circ\text{C}$  и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При  $27^\circ\text{C}$  и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при  $39^\circ\text{C}$  и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при  $27^\circ\text{C}$  кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу  $1 \text{ м}^3$  воздуха при  $17^\circ\text{C}$  и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

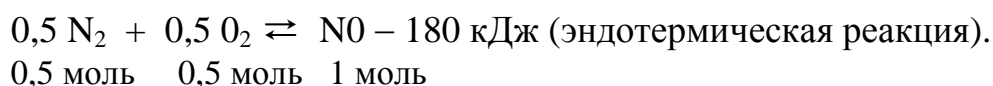
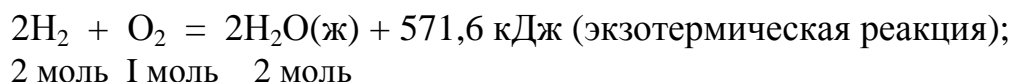
*Цель работы:* ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

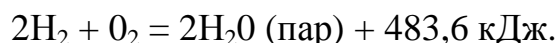
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термохимии рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

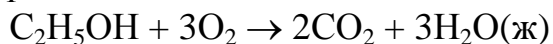
$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(пар)}}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр. исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0)$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

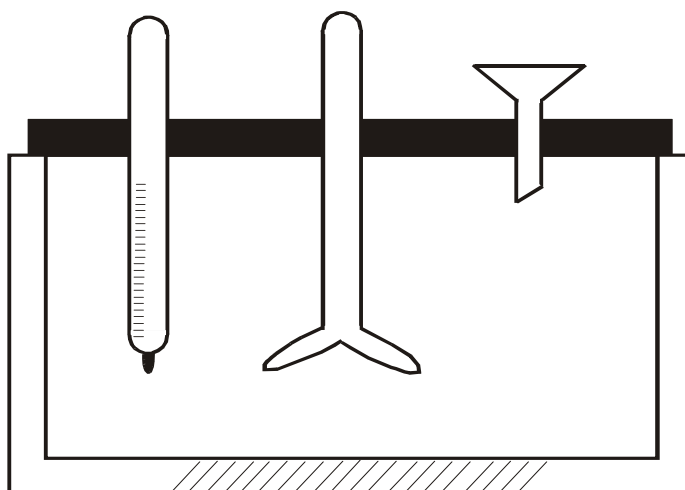


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

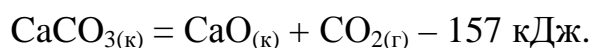
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

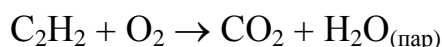
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



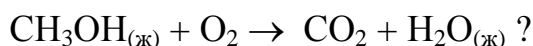
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



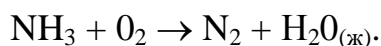
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

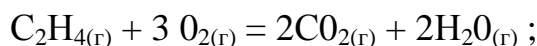


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

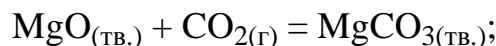
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж / моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

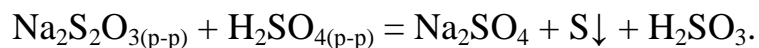
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### 6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

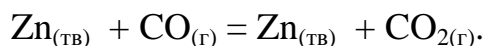
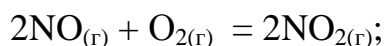
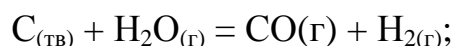
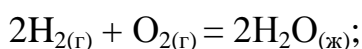
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

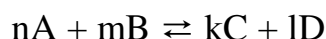
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

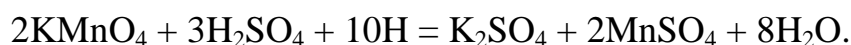
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

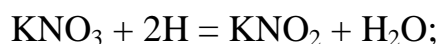
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



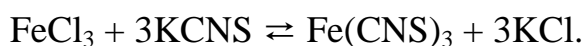
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

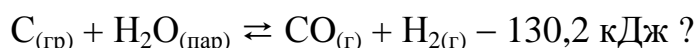
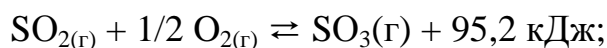
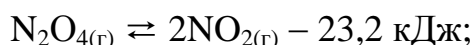


### 7.3. Содержание отчета

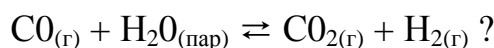
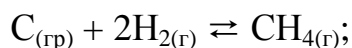
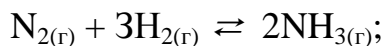
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C \%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  – число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  – число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса раствора X, г	Соль Y	Процентная концентрация C, %	Количество, г	Нормальность раствора C <sub>н</sub> , моль/л	растворенного вещества	
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/мл}$ , то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить  $X$  мл раствора кислоты  $У$ , нормальность которой  $C_{\text{н}}$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления  $X$  мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_{\text{н}}$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема  $X$  и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация С <sub>н</sub> , моль/л	ρ, мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $H_2SO_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $Ba(OH)_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $Al(OH)_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $AlCl_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора КСІ при 40 °С (313 К) взято 50 г воды и 20 г КСІ. Какова растворимость КСІ в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $K_2Cr_2O_7$ . Найти массу кристаллов  $K_2Cr_2O_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $K_2Cr_2O_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $H_2O$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### *9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

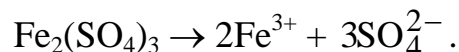
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

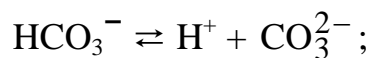
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



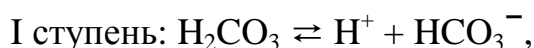
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

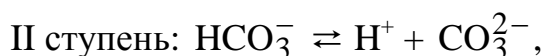


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

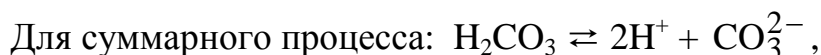
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



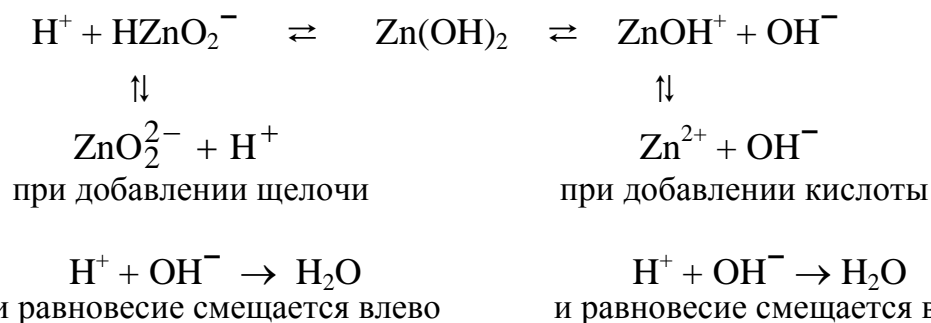
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



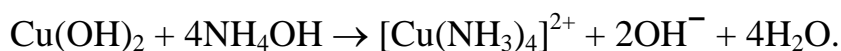
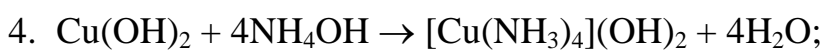
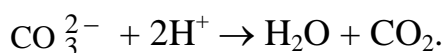
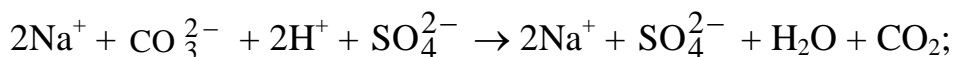
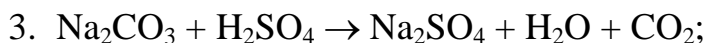
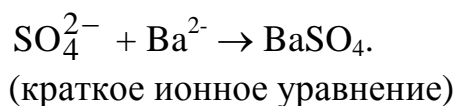
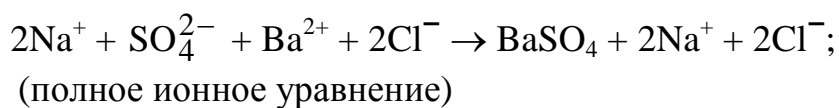
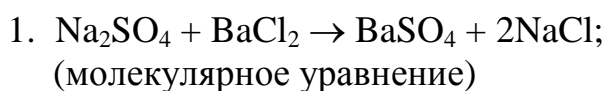
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

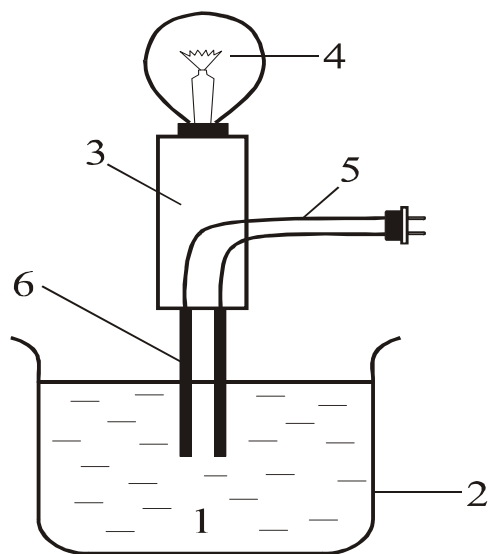


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не зажигается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить зажигание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### **9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот**

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### **9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита**

**Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

**Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### **9.2.5. Ионообменные реакции**

**Образование слабого электролита.** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

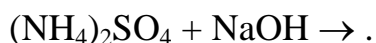
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

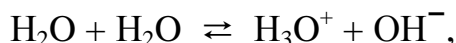
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

Индикатор	Среда (цвет и интервал рН)		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метилоранж	Оранжевый ( $4 > \text{pH} > 3,1$ ) Красный ( $\text{pH} < 3,1$ )	Желтый	Желтый
Лакмус	Красный ( $\text{pH} < 5$ )	Фиолетовый ( $8 > \text{pH} > 5$ )	Синий ( $\text{pH} > 8$ )
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-розовый ( $\text{pH} > 8$ ) Малиновый ( $\text{pH} > 9,8$ )

Часто пользуются индикаторной бумагой, на которую наносят индикатор. Универсальная индикаторная бумага может менять цвет в широком интервале рН, например, от рН = 1 до рН = 14.

Второй способ – это определение рН с помощью прибора, он характеризуется высокой точностью. В лабораториях используют приборы рН-340, рН-262, ЭВ-74 и др.

Датчиком величины рН раствора (индикаторным электродом) служит стеклянный электрод, мембранная ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Внутри стеклянного электрода находится контактный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем хлорида серебра, опущенная в стандартный 0,1 М раствор HCl.

Разность потенциалов, возникающая на стеклянной мембране, является функцией разности концентрации ионов водорода в стандартном и исследуемом растворе. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом стандартного хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения (рис.5).

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель, с которыми связан датчик ДЛ-02, размещены в металлическом корпусе. Все ручки управления выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлен милливольтметр со шкалой рН = 1-14. Предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации измерения характеристик электродной системы при измерении температуры раствора. Настраивают рН-метр по буферным растворам.

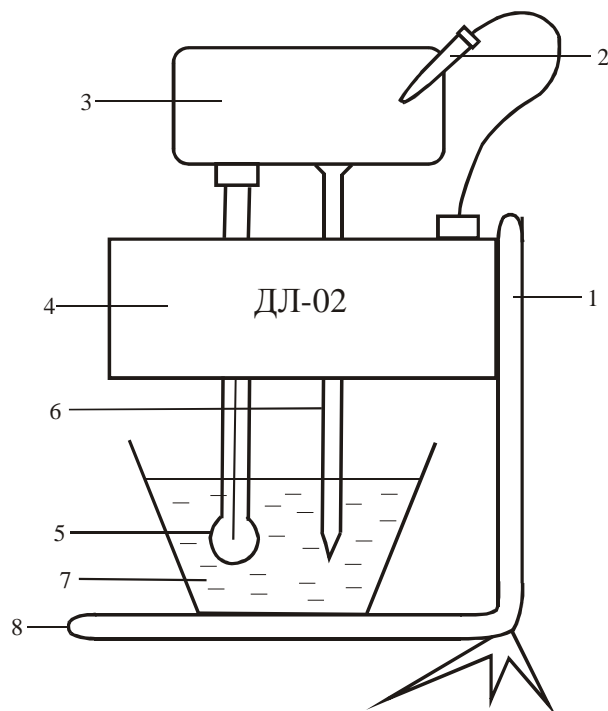


Рис. 5. Датчик ДЛ-02:

- 1 – штанга с треногой; 2 – стандартный хлорсеребряный электрод;  
 3 – бачок с насыщенным раствором КСl; 4 – защитные экраны;  
 5 – стеклянный электрод; 6 – электролитический ключ;  
 7 – стаканчик с исследуемым раствором; 8 – столик

### 10.1.3. Гидролиз солей

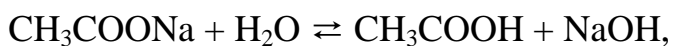
Гидролизом солей называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию малодиссоциируемых веществ.

В результате гидролиза солей меняется концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , поэтому растворы многих солей показывают кислую или щелочную реакцию среды.

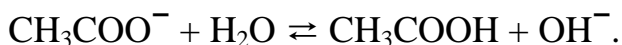
По отношению к гидролизу различают несколько типов солей:

1) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (протекает частично):

а) Анион слабой кислоты одновалентен:

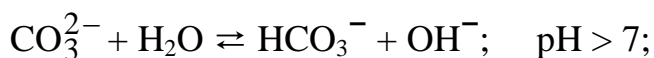
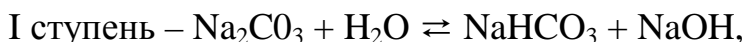


в ионном виде

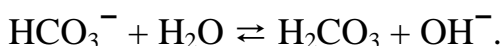
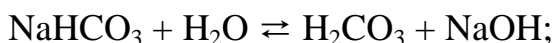


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

б) Анион слабой кислоты многовалентен, гидролиз протекает ступенчато:



II ступень обычно в нормальных условиях не протекает, она возможна в определенных условиях (нагревание, разбавление):

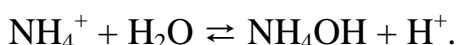
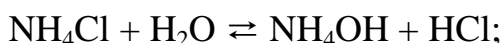


Количественной мерой гидролиза является константа гидролиза. Для первого типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}}}.$$

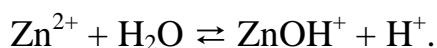
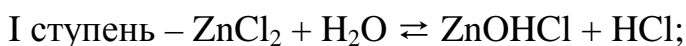
2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

а) Катион слабого основания одновалентен:

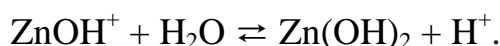


В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ , среда кислая.

б) Катион слабого основания многовалентен, гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по I ступени:



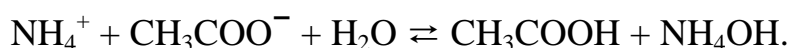
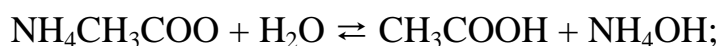
При определенных условиях (повышение температуры, разбавленные растворы) гидролиз может частично идти и по II ступени:



Для второго типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.осн}}}.$$

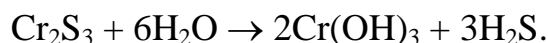
3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, протекает в значительной степени:



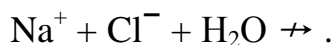
pH раствора близок к 7 и зависит от силы кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}} K_{\text{сл.осн}}}.$$

Иногда в случае образования осадка и газа гидролиз протекает до полного разложения соли, например:



4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, например:



Так как в продуктах реакции нет слабого электролита, то равновесие полностью смещено влево, т.е. гидролиз не происходит, раствор нейтрален, pH = 7.

## ***10.2. Экспериментальная часть***

### ***10.2.1. Приборы и реактивы***

Химические стаканы вместимостью 50 мл; pH-метр;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,1н),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (0,1 н),  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).



### ***10.2.2. Окраска индикаторов в различных средах***

Налить в шесть пробирок по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить в две из них раствор лакмуса, в две другие – метилоранж, в две последние – фенолфталеин (по несколько капель). Записать окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавить в пробирки с разными индикаторами по несколько капель щёлочи, в другие три пробирки – по несколько капель раствора соляной кислоты. Записать результаты в виде табл.7.

### ***10.2.3. Гидролиз солей. Определение рН среды с помощью рН-метра***

Вначале подготовить рН-метр к работе:

1. Подключить рН-метр в сеть 220 В с помощью сетевого шнура, включить прибор, повернуть ручку "Сеть" по часовой стрелке, при этом загорается контрольная лампочка. Прибору дать прогреться в течение 30 мин.

2. Ручку "Температура раствора" установить на значение температуры исследуемого раствора. Переключатель "Размах" зафиксирован в положении "15 рН".

3. Проверку и настройку рН-метра провести по одному из стандартных буферных растворов (например, с рН = 1,68; 3,56; 4,06; 6,86; 9,22). Применять буферный раствор, рН которого находится в том же диапазоне измерения, что и рН исследуемого раствора. Перед каждым погружением в стандартный или исследуемый раствор электроды тщательно промыть дистиллированной водой и чрезвычайно осторожно удалить избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. В стакан налить стандартный буферный раствор с соответствующим значением рН и опустить в него электроды.

4. Переключатель "Пределы измерения" установить на соответствующий диапазон измерения (например, в положение 1-2 рН, если буферный раствор имеет рН = 1,68 и т.д.). Переключатель "Размах" перевести в положение "ЗрН". Ручкой потенциометра "Еи" установить стрелку прибора на

деление шкалы, отвечающее значению рН стандартного раствора. Переключатель "Размах" установить снова в положение "15рН".

5. Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам: 4,06 – на диапазоне 2-5 рН; 6,88 – на диапазоне 5-8 рН; 9,22 – на диапазоне 8-11 рН. Проверить показания прибора по буферным растворам 1,66 и 9,22 рН на диапазоне 1-14 рН.

6. Для измерения рН исследуемого раствора поместить электроды в стакан, отметить показания стрелки по нижней шкале и после установления переключателей "Пределы измерений" и "Размах" на соответствующих диапазонах рН провести отсчет по верхней шкале прибора.

7. По окончании работы выключить прибор и отключить его от сети. Электроды промыть  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и оставить в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ . В пять стаканов налить по 10-15 мл: в первый стакан –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н), во второй –  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (1 н), в третий –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н), в четвертый –  $\text{ZnCl}_2$  (1 н), в пятый –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).

Измерить значения рН этих растворов с помощью рН-метра. Какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу? Составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.4. Взаимное усиление гидролиза солей***

К 5-6 каплям сульфата алюминия прибавить такой же объем карбоната натрия. Какой газ выделился и какой образовался осадок? Написать уравнение совместного гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.5. Влияние температуры на гидролиз***

К раствору ацетата натрия прилить 1-2 капли фенолфталеина. Заметить интенсивность окраски индикатора. Нагреть пробирку с раствором до кипения. Как изменилась интенсивность окраски индикатора? Объяснить полученный результат. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.3. Содержание отчета**

1. Название лабораторной работы.
2. Ее цель.
3. Отчет по опыту 10.2.2 представить в виде табл.7. Отчет по опыту 10.2.3 должен описывать устройство, принцип и порядок работы рН-метра, данные по рН различных солей представить в виде таблицы, составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  которого равна 10 моль/л ?
2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 6,3 ?
3. Определить рН растворов сильных электролитов:
  - а) 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha = 0,92$ );
  - б) 0,01 М раствора  $\text{KOH}$  ( $\alpha = 0,93$ ).
4. Определить рН 0,6 М раствора  $\text{HCl}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ).
5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Указать характер среды водных растворов этих солей.
6. Рассчитать константу гидролиза и рН водных растворов следующих солей:
  - а) 0,2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
  - б) 0,05 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## 11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с особенностями окислительно-восстановительных реакций, с важнейшими окислителями и восстановителями, приобрести навыки расстановки коэффициентов двумя методами.

#### *11.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР). Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который определяется числом общих электронных пар, смещенных от одного элемента (знак «плюс») к другому (знак «минус»). Если электронные пары не смещены, степень окисления равна нулю.

Процесс отдачи электронов в химическом процессе, приводящий к повышению степени окисления элемента, называется окислением, а элемент, теряющий электроны, – восстановителем. В роли восстановителей могут выступать нейтральные атомы металлов (K, Na, Al, Mg, Zn и др.), элементарные отрицательные ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  и др.), а также сложные анионы, молекулы, катионы металлов, в которых элемент проявляет одну из низких степеней окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.п.).

Процесс принятия электронов, приводящий к понижению степени окисления элемента, называется восстановлением, а элемент, принимающий электроны, – окислителем. В роли окислителя выступают простые вещества, образованные неметаллами ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , S и др.); катионы металлов, проявляющие одну из высоких степеней окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$  и др.), а также сложные анионы, содержащие элемент с максимальной степенью окисления ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  и т.п.).

Для расстановки коэффициентов в ОВР необходимо помнить основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

- 1) без процесса окисления невозможен процесс восстановления;
- 2) количество потерянных электронов должно быть равно количеству принятых;
- 3) количество одноименных атомов в левой части уравнения должно быть равно количеству таких же атомов в правой части этого уравнения .

Существует два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций ).

Последовательность решения ОВР методом электронного баланса такая.

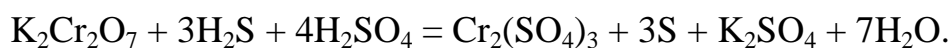
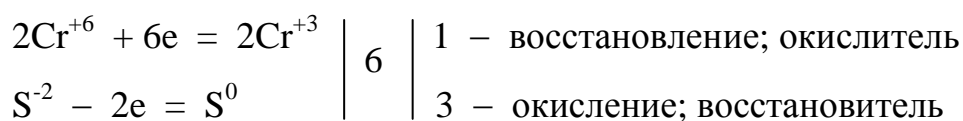
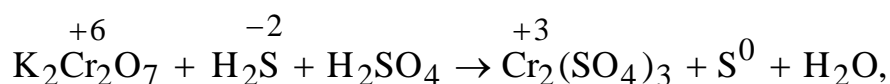
1. Определение степени окисления всех элементов в левой и правой частях схемы реакции и выявление элементов, изменивших степень окисления.

2. Составление схемы перехода электронов, нахождение окислителя и восстановителя.

3. Подобрать множители так, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым.

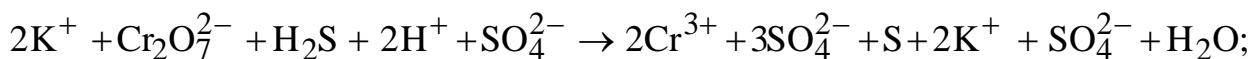
4. Расстановка коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления, затем – перед элементами, не изменившими степени окисления: катионами металлов, анионами кислотных остатков, атомами водорода. Проверка правильности решения – по числу атомов кислорода.

Например:

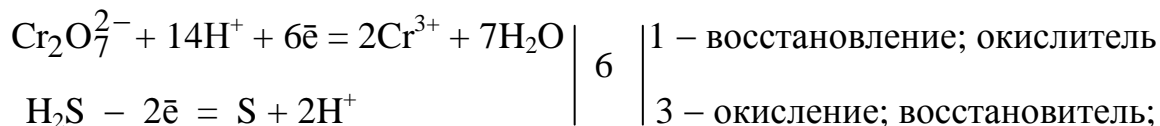


Особенности электронно-ионного уравнения заключаются в том, что подбор коэффициентов производится на основании составления полуреакций процесса окисления и восстановления. Для этого составляются:

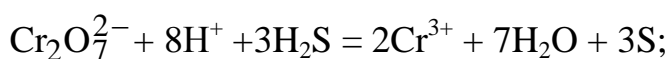
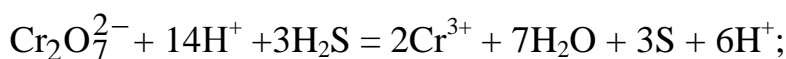
1) ионное уравнение реакции с учетом силы электролита и растворимости веществ:



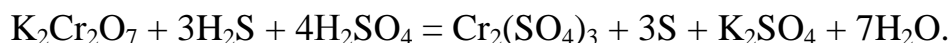
2) полуреакции:



3) ионное уравнение с коэффициентами:



4) полное молекулярное уравнение:



Для составления полуреакций необходимо знать правила стяжения:

1. В кислой среде недостаток кислорода компенсируется молекулами воды; в противоположной стороне ставятся катионы водорода.

2. В щелочной среде недостаток кислорода восполняется ионами  $\text{OH}^-$ , в противоположной стороне записывается вода.

3. В нейтральной среде:

а) если кислорода меньше слева, то применяется правило кислой среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{H}^+$ );

б) если кислорода меньше справа, то применяется правило щелочной среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{OH}^-$ ).

## **11.2. Экспериментальная часть**

### **11.2.1. Приборы и реактивы**

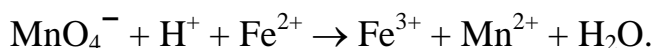
0,5 н растворы веществ:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ ; 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 н  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

### **11.2.2. Окисление ионов $\text{Cr}^{3+}$ перекисью водорода**

В пробирку налить 2-4 капли раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , прибавлять раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока выпавший первоначально осадок не растворится. К полученному хромиту в щелочной среде добавить несколько капель раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагреть до изменения окраски. Составить схему реакции и уравнять одним из методов. Сделать вывод о влиянии степени окисления на функцию восстановителя.

### **11.2.3. Окисление ионов $\text{Fe}^{2+}$ ионами $\text{MnO}_4^-$ в кислой среде**

В пробирку налить 5-6 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и столько же раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем по каплям прилить раствор соли железа  $\text{FeSO}_4$  до полного обесцвечивания раствора. Реакция выражается схемой:



В обесцвеченный раствор добавить несколько капель раствора роданида калия  $\text{KCNS}$ . Появление кроваво-красной окраски, характерной для раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , доказывает, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окислились в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Составить полное уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

### **11.2.4. Окислительные свойства дихромата калия**

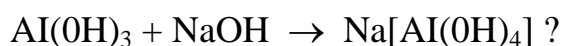
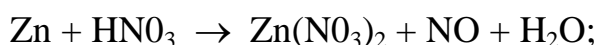
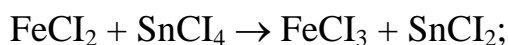
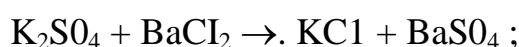
В четыре пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавить такой же объем раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). В первую пробирку прилить 4-5 капель раствора соли железа  $\text{FeSO}_4$ , во вторую – 4-5 капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в третью – 4-5 капель нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , в четвертую – 4-5 капель иодида калия  $\text{KI}$ .

### 11.3. Содержание отчета

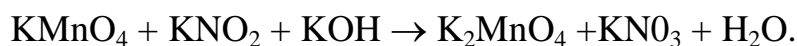
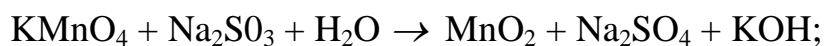
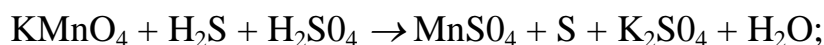
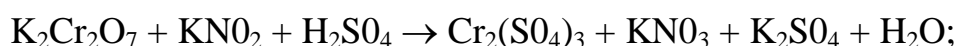
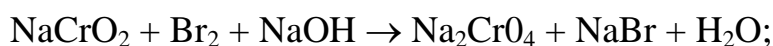
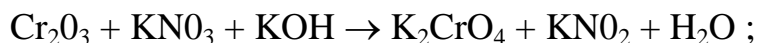
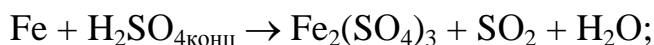
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 11.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

I. Какие из перечисленных реакций можно отнести к окислительно-восстановительным:



2. Уравнять следующие схемы химических реакций :



3. Рассчитать, сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с помощью 30 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$ .

4. Определить, какой объем 0,2 М раствора  $\text{I}_2$  можно восстановить 4 г  $\text{H}_2\text{S}$ .



## 12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Цель работы:** ознакомиться с работой гальванических элементов.

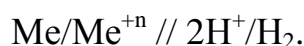
#### 12.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

При погружении металла в раствор на поверхности раздела возникает разность потенциалов за счет гидратации ионов металла и перехода их в раствор:

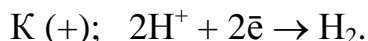
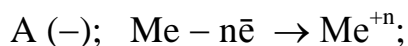


Разность потенциалов возникающего двойного электрического слоя называется электродным потенциалом, а после установления равновесия – равновесным электродным потенциалом. Его величина зависит от восстановительной активности металла, энтальпии гидратации, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Определить величину электродного потенциала металла прямым измерением невозможно. Поэтому используют компенсационный метод измерения. Для этого составляют гальванический элемент из исследуемого металла, погруженного в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормального водородного электрода.

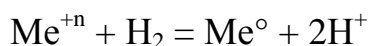
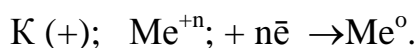
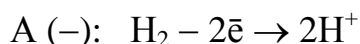
Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в энергию электрическую, называется гальваническим элементом. Электродный потенциал нормального водородного электрода принимается за нуль. Разность потенциалов гальванического элемента, у которого один полуэлемент – стандартный водородный электрод, а другой – металл в растворе своей соли, принимается за стандартный электродный потенциал металла ( $E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ). Схема гальванического элемента изображается так:



Если металл активный, то он выполняет роль анода, а водородный электрод – роль катода:



Стандартный электродный потенциал такого металла принимается со знаком "минус", а для металла, выполняющего роль катода, – со знаком "плюс".



Располагая металлы по возрастанию их стандартных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжения металлов:

Li/Li <sup>+</sup>	K/K <sup>+</sup>	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Na/Na <sup>+</sup>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>
-3,02	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,05	-0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	
-0,44	-0,25	-0,13	-0,126	0	+0,34	+0,8	

Чем более отрицательный потенциал, тем сильнее восстановительные свойства металлов. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем более сильными окислителями являются ионы металла.

При работе гальванических элементов роль анода выполняет металл, расположенный в ряду напряжений левее, а катода – правее. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – потенциал металла, помещенного в раствор своей соли, В;

E<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – число электронов, участвующих в данной электродной полуреакции;

C – концентрация ионов металла, моль/л.

ЭДС гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} .$$

## **12.2. Экспериментальная часть**

### **12.2.1. Приборы и реактивы**

Два батарейных стакана вместимостью по 200 мл, медная и цинковая пластины, U-образная трубка, заполненная раствором KCl с агар-агаром, потенциометр Р-307, нормальный элемент Вестона, растворы  $\text{CuSO}_4$  (1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (1 М),  $\text{CuSO}_4$  (0,1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (0,1 М).

### **12.2.2. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля**

1. Собрать гальванический элемент по схеме (рис.6):



Для этого сосуда промыть дистиллированной водой и наполнить до метки: один сосуд – 1 М раствором  $\text{ZnSO}_4$ , другой – 1 М раствором  $\text{CuSO}_4$ . Вставить в раствор  $\text{ZnSO}_4$  цинковый электрод, а в раствор  $\text{CuSO}_4$  -медный, растворы соединить электролитическим мостиком.

2.К зажимам 1 ( $X_1$ ) или 2 ( $X_2$ ) подключить электроды исследуемого элемента, соблюдая полярность .

3. Переключатель 21 установить в положение  $X_1$  или  $X_2$  в зависимости от того, к каким зажимам подключены электроды исследуемого элемента.

4. Включить дополнительное сопротивление нажатием кнопки 18 и последовательным вращением ручек 6, 7, 8, 9, 10, 11 декадных переключателей произвести грубое уравнивание (компенсирование) ЭДС исследуемого элемента до установления стрелки гальванометра в нулевое положение.

5. Выключают кнопку 18 и включают кнопку 19, последовательным вращением указанных выше ручек декадных переключателей производят точное уравнивание ЭДС исследуемого элемента.

6. Значение ЭДС исследуемого элемента отсчитывают по цифрам в окошках 12-17. Для этого цифровые значения в окошках умножают на множитель, стоящий у окошка, и полученные данные суммируют.

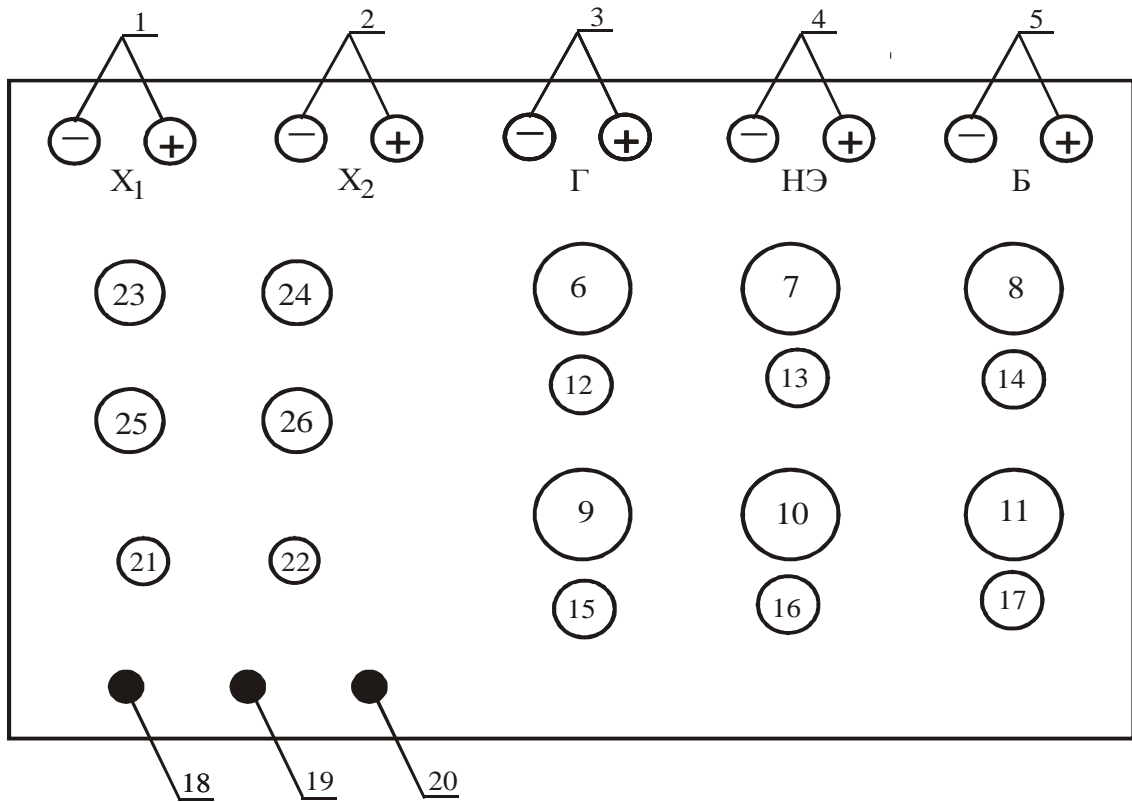


Рис. 6. Панель потенциометра Р-307:

1 и 2 – зажимы исследуемого гальванического элемента ( $X_1$  и  $X_2$ ); 3 – зажимы гальванометра; 4 – зажимы нормального элемента (НЭ); 5 – зажимы батарей (Б); 6-11 – ручки декадных переключателей; 12-17 – числовые значения ЭДС для шести декадных сопротивлений; 18 – кнопка для включения дополнительного сопротивления; 19 – кнопка для включения декадных сопротивлений; 20 – кнопка для успокоения колебания стрелки гальванометра; 21 – ручка переключателя для включения нормального элемента и исследуемого элемента; 22 – ручка переключателя для установки числового значения ЭДС нормального элемента при заданной температуре; 23 и 24 – ручки для грубой настройки потенциометра по рабочему току; 25 и 26 – ручки для точной настройки потенциометра по рабочему току

Результаты измерения заносят в табл.8.

Таблица 8

Элемент	ЭДС элемента, В		Ошибка	
	$E_{\text{экс}}$	$E_{\text{теор}}$	абсолютная	относительная
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1 М)//CuSO <sub>4</sub> (1 М)/Cu				
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (0,1 М)//CuSO <sub>4</sub> (0,1 М)/Cu				

7. Из сосуда выливают 1 М раствор ZnSO<sub>4</sub> и 1 М раствор CuSO<sub>4</sub>, электроды промывают дистиллированной водой, а затем сосуда заполняют до метки 0,1 М растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. ЭДС элемента измеряют компенсационным методом.

### **Обработка результатов**

1. Вычислить теоретическое значение ЭДС элементов, приведенных в таблице, по уравнению Нернста.

2. Вычислить абсолютную ошибку по формуле  $\Delta E = E_{\text{экс}} - E_{\text{теор}}$ .

3. Рассчитать относительную ошибку ЭДС элемента по уравнению

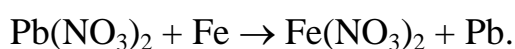
$$\% \Delta E = \frac{\Delta E \cdot 100}{E_{\text{теор}}}$$

### **12.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **12.4. Задачи для самостоятельного решения**

I. Написать схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит окислительно-восстановительная реакция:



2. При какой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала (ответ 0,3 моль/л)?

3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,236 В. Вычислить концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  (в молях на литр).

4. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, в котором  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л, а  $[Ni^{2+}] = 0,1$  моль/л.

5. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

6. При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (моль на литр) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода ?

7. Какой гальванический элемент называется концентрационным ? Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы  $AgNO_3$ .

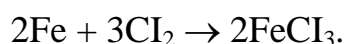
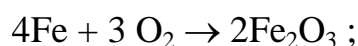
## 13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть механизм и условия протекания электрохимической коррозии, провести сравнение с химической коррозией.

### *13.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

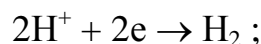
Коррозией называют разрушение металла под действием окружающей среды. Коррозия по механизму протекания делится на химическую и электрохимическую. Химическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролита-

ми. Почти все металлы при повышенной температуре реагируют с кислородом, галогенами, серой, сернистым газом. Примеры химической коррозии:

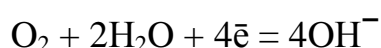


Большинство металлов, соприкасаясь с электролитом – водными растворами солей, кислот, оснований, способны проводить электрический ток. Так как в машиностроении применяются неоднородные металлы (сплавы), содержащие примеси, то создаются условия для работы гальванического элемента. В возникшей микрогальванопаре роль анода выполняет участок с более отрицательным электродным потенциалом, а катода – с более положительным потенциалом. Анодные участки гальванических пар подвергаются разрушению, а на катодных участках происходит восстановление окислителей – деполяризаторов. Наиболее часто встречаются два вида катодного процесса:

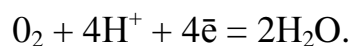
1) восстановление ионов водорода – коррозия с водородной деполяризацией:



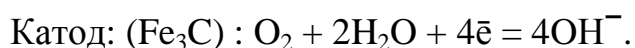
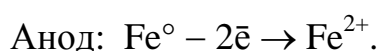
2) восстановление молекул кислорода в нейтральной, щелочной средах:



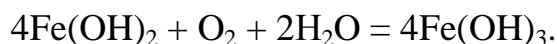
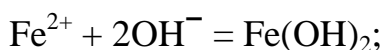
и в кислой среде:



Это коррозия с кислородной деполяризацией. Типичным случаем коррозии с поглощением кислорода может служить ржавление технического железа (чугунов) во влажном воздухе. Роль анода выполняет железо,  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44\text{В}$ , а катода – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , электродный потенциал которого более положителен.



Продуктом коррозии является гидроксид железа (II), постепенно окисляющийся до гидроксида железа (III):



Все применяемые способы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- 1) различные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- 2) обработка среды, в которой находится металл (ингибиторы);
- 3) электрохимические методы (протекторная, катодная защиты).

## ***13.2. Экспериментальная часть***

### ***13.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы: HCl (0,1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2н), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; металлы: Zn, Cu, Al, Fe, Sn.

### ***13.2.2. Влияние образования гальванической пары на коррозию металла***

1. Налить в пробирку немного 0,1н раствора соляной кислоты и погрузить в него кусочек цинка. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к цинку. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе проволочкой к цинку и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии. В каком случае процесс протекает интенсивнее?

2. Налить в пробирку немного 2н раствора серной кислоты и погрузить в него кусочек алюминия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к алюминию. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе про-



волочкой к алюминию и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии.

### ***13.2.3. Коррозия оцинкованного и луженого железа***

В две пробирки налить до половины объема дистиллированной воды и добавить по 5-6 капель 2н раствора серной кислоты и красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  (эта соль является чувствительным реактивом на присутствие в растворе ионов  $Fe^{2+}$ , с которыми образует интенсивное окрашенное соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – турнбулеву синь). В одну из пробирок опустить железную проволоку, соединенную с цинком, в другую – железную проволоку, соединенную с оловом. Наблюдать через некоторое время изменение окраски в одной из пробирок. Чем это объясняется? Почему в другой пробирке синее окрашивание не появляется? Составить уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

### ***13.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***13.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Чем отличается коррозия технического железа в кислой среде от коррозии его в нейтральной среде?
2. Какие металлы интенсивно разрушаются в щелочной среде?
3. Как протекает коррозия железа, покрытого никелем, в атмосфере при нарушении целостности покрытия?
4. В каком случае коррозия протекает интенсивнее: при контакте железа с никелем или с оловом, в нейтральной или кислой средах?

5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром ? Почему ? Составить уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии ?

6. Составить уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары «алюминий-железо». Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях ?

7. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии ?

8. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты стального корпуса судна: магний, алюминий, медь ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии ?

9. Как происходит атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия ? Составить уравнения анодного и катодного процессов.

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях ?

## **14. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13**

### **ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

**Цель работы:** рассмотреть процессы, протекающие при электролизе на металлических и инертных электродах.

#### **14.1. Краткие теоретические сведения [1; 2, с.293-304]**

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием внешнего источника постоянно-

го тока. Сущность процесса электролиза заключается в восстановлении на катоде и в окислении на аноде. Электроды, на которых происходит разряд ионов, могут быть нерастворимыми (графит, платина) и растворимыми (цинк, медь, никель).

Различают электролиз растворов и расплавов. Рассмотрим электролиз водного раствора соляной кислоты, осуществляемый в электролизере (рис.7).

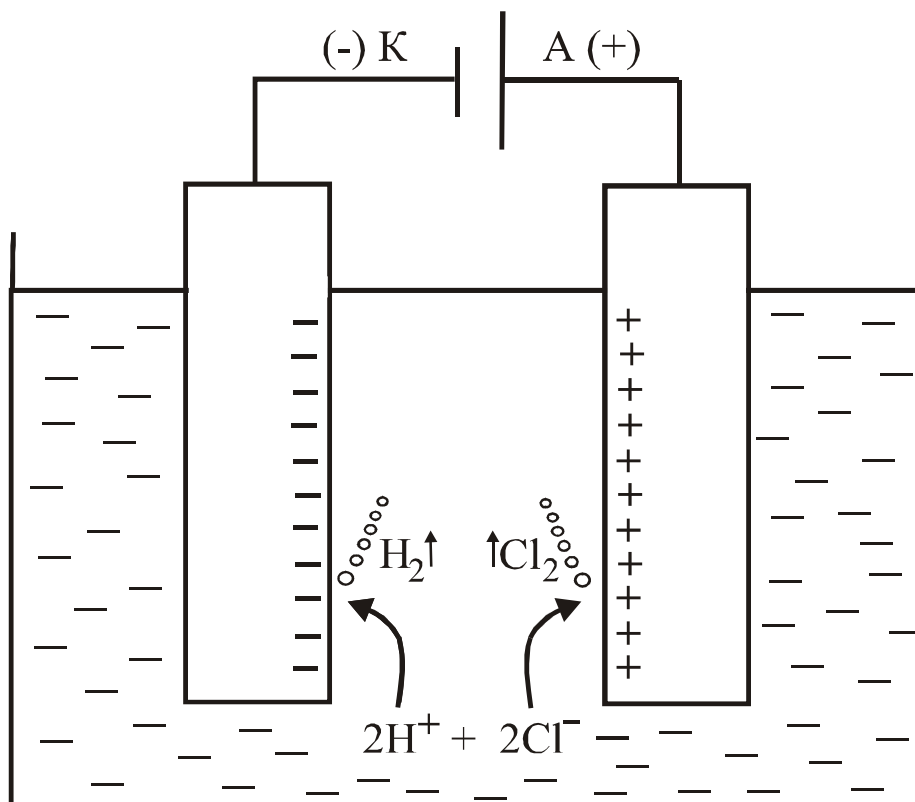
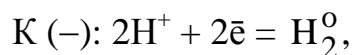
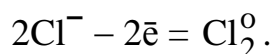


Рис.7. Электролизная ванна

Катионы водорода, образующиеся при диссоциации соляной кислоты ( $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются:



а ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , притягиваясь к аноду, отдают ему электроны и окисляются:



Разность потенциалов, равная по величине ЭДС возникшего гальванического элемента, которую необходимо приложить извне для того, чтобы начал протекать электролиз, называется напряжением разложения ( $E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$ ). Дополнительное напряжение, которое необходимо приложить для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением  $\eta$ . Последнее вызывается затрудненностью разрядки того или иного иона при данных условиях электролиза. Оно зависит от природы ионов, материала электрода, состояния поверхности электрода, состава электролита, температуры и других факторов:

$$\eta = E_{\text{разл}}^{\text{реальн}} - E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$$

При разрядке ионов металлов перенапряжение – очень малая величина. Значительных величин оно достигает при разрядке водорода и кислорода. Последовательность разрядки ионов при электролизе такова:

1. На катоде – в первую очередь восстанавливаются ионы с более положительным потенциалом разложения (в силу высоких значений перенапряжения выделения водорода становится возможным восстановление из водных растворов всех металлов, стоящих в ряду напряжений после алюминия).

2. На аноде – окисляются частицы, имеющие более отрицательный потенциал разложения, в такой последовательности:

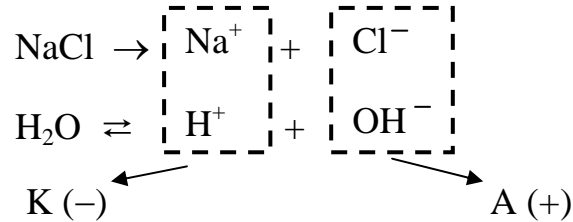
	$S^{2-}/S^0$ ;	$2I^-/I_2^0$	$2Br^-/Br_2^0$	$2Cl^-/Cl_2^0$	$2OH^-/O_2^0 + 4H^+$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	0,48	0,53	1,07	1,36	1,7

	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$2F^-/F_2^0$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	2,01	2,5	2,6	2,85

То есть из водного раствора могут окисляться на аноде только ионы бескислородных кислот, ионы кислородсодержащих кислот и ион фтора в

присутствии воды не окисляются. В случае растворимого анода окисляется материал анода.

Например, электролиз водного раствора NaCl (электроды нерастворимые, из графита) записывается так:



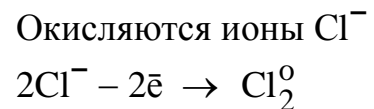
$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+}^{\circ} = -2,72 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}}^{\circ} = 1,36 \text{ В};$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{H}^+];$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,7 \text{ В}$$

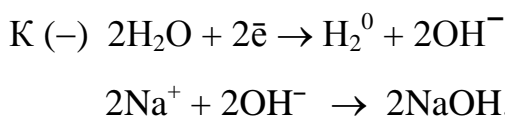
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} = 0,00 + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В};$$



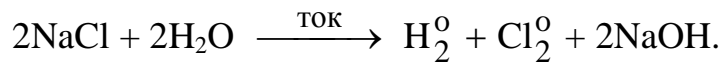
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} + \eta_{\text{H}_2}(\text{C});$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = -0,41 - 0,6 = -1,01 \text{ В}.$$

Восстанавливаются ионы водорода, но так как их мало, восстанавливается вода:



Итоговое уравнение электролиза –



Количество выделившегося на электроде вещества легко определяется на основании законов Фарадея. Математическое выражение законов Фарадея записывается в виде уравнения

$$m = \mathcal{E}_m \frac{I t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$\mathcal{E}_m$  - эквивалентная масса вещества, г/моль;

$I$  – сила тока, А;

$t$  - время электролиза, с;

$F$  – число Фарадея,

$$F = N_A \bar{e} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

## 14.2. Экспериментальная часть

### 14.2.1. Приборы и реактивы

U-образная трубка (рис.8); два угольных электрода, один электрод медный; 0,5 М растворы  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

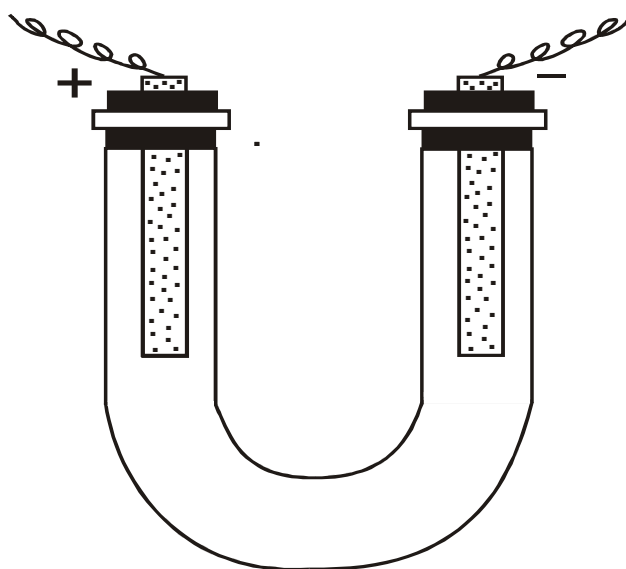


Рис.8. Прибор для электролиза (угольные электроды)

### 14.2.2. Электролиз раствора хлорида меди

Налить в U-образную трубку раствор хлорида меди (II), вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Рассмотреть продукты электролиза. Как изменился катод? В колено трубки, где находится анод, прилить 2-3 капли раствора, содержащего крахмал и иодид калия. Что наблюдается? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. После опыта электроды тщательно вымыть.

### ***14.2.3. Электролиз раствора иодида калия***

Налить в U-образную трубку 0,5 М раствор KI, к которому прибавить 3-4 капли фенолфталеина. Вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Какой газ выделяется на катоде? От чего изменилась окраска фенолфталеина в катодном пространстве? В анодное пространство ввести 2-3 капли раствора крахмала. Как изменяется его окраска? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.2.4. Электролиз раствора сульфата натрия***

В U-образную трубку налить 0,5 М раствора сульфата натрия, к которому прибавлено 3-4 капли раствора нейтрального лакмуса. Погрузить в оба колена трубки угольные электроды, пропускать ток 5-10 мин. Наблюдать выделение пузырьков газа на электродах и изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемые изменения окраски индикатора. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Электроды промыть.

### ***14.2.5. Электролиз раствора серной кислоты с медным анодом***

В U-образную трубку налить 1 М раствор  $H_2SO_4$ , опустить в одно колено трубки угольный электрод, в другое – медный. Угольный электрод соединить с катодом, а медный – с анодом источника тока. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Наблюдать выделение газа на катоде. Почему в растворе электролита появляется голубая окраска? Что происходит с анодом? Какой металл начинает осаждаться на катоде через определенный промежуток времени? Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Рисунки приборов.

### ***14.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе водных растворов солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , если электроды угольные?
2. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , если: а) анод и катод – из угля; б) катод – из угля, анод – из меди?
3. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равны объемы газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде ?
4. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 40 мин, если сила тока равна 1,2 А ?
5. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор  $\text{AgNO}_3$  для выделения 0,27 г серебра ?
6. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за один час выделяет 0,55 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу металла.
7. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора  $\text{KOH}$  в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А ? Объем газа измерен при  $27^\circ\text{C}$  и  $1,0173 \cdot 10^5$  Па.
8. Составить уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ . Вычислить массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).



9. При электролизе растворов  $MgSO_4$  и  $ZnCl_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном катоде выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделилась на другом катоде, на анодах ?

10. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия ?

11. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $AgNO_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 40 мин? Составить уравнения процессов, происходящих на графитовом катоде и серебряном аноде.

12. При электролизе водного раствора  $Cr_2(SO_4)_3$  током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводился электролиз ?

## 15. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с методами получения и важнейшими свойствами комплексных соединений.

#### *15.1. Краткие теоретические сведения [1, с.582-606]*

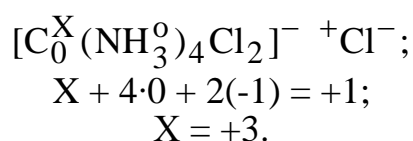
Комплексными называются соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Примерами могут служить: тетраамин меди (II) гидроксид  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , гексагидроксоалюминат натрия  $Na_3[Al(OH)_6]$ .

Центральный ион ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) называется комплексообразователем. Лучшие комплексообразователи – это ионы и атомы d-, f- и некоторых p-элементов.

Частицы, координирующиеся вокруг комплексообразователя, называются лигандами. Ими могут быть нейтральные молекулы (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO и др.); отрицательно заряженные ионы (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и частицы более сложного состава или сочетание отрицательно заряженных ионов и нейтральных молекул. В случае нейтральных лигандов комплекс является катионным: [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в случае отрицательных – анионным K<sub>2</sub><sup>+4</sup>[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Комплекс может быть нейтральным [Fe<sup>0</sup>(CO)<sub>5</sub>]<sup>0</sup>, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>0</sup>.

Число лигандов зависит от химической природы комплексообразователя и лигандов, соотношения радиусов центрального атома и лигандов, их зарядов и называется координационным числом (КЧ). Более часто встречаются КЧ=2, 4, 6 (соответственно с симметрией линейной, тетраэдрической, октаэдрической). Так, КЧ = 2 имеют Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>; КЧ=4 – Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>; КЧ=6 – Al<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и др.

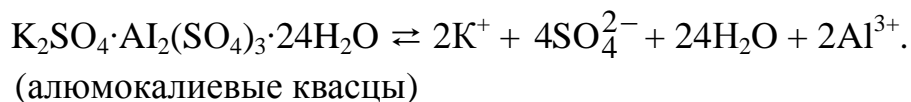
Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу. Частицы, не вошедшие в состав комплексного иона, составляют внешнюю сферу. Для определения заряда комплексообразователя необходимо определить заряд внешней сферы, затем установить заряд лигандов:



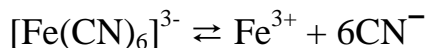
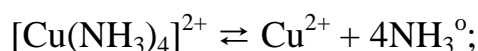
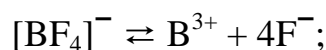
При растворении комплексного соединения в воде происходит диссоциация по месту ионной связи (сильный электролит, α > 30 %):



При диссоциации двойных солей в растворе обнаруживаются все составляющие ионы:



Однако комплексные ионы обладают различной степенью прочности. В зависимости от этого происходит диссоциация комплексного иона:



(по типу слабых электролитов, ступенчато).

Количественно диссоциация комплексного иона описывается константой нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3^0]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-14};$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^4}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-44}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион. В данном случае комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  более прочен, чем ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### ***15.2. Приборы и реактивы***

Растворы:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ (конц),  $\text{KI}$  (2н),  $\text{NaOH}$  (2н),  $\text{NH}_4\text{OH}$ (конц),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , изоамиловый спирт.

### ***15.3. Образование катионного комплекса***

Налить в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака в воде до полного растворения осадка вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Отметить цвет осадка и окраску полученного раствора. Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.4. Образование комплексного аниона**

Налить в пробирку несколько капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить немного раствора  $\text{KI}$ , к образовавшемуся осадку  $\text{HgI}_2$  добавить избыток иодида калия до полного растворения осадка вследствие образования комплексного аниона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Отметить изменение цвета. Написать молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.5. Электролитическая диссоциация комплексных соединений и двойных солей**

В одну пробирку внести 4-5 капель желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в другую – 4-5 капель раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В обе пробирки влить по 1-2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В какой из пробирок выпал черный осадок  $\text{FeS}$ ? Для проверки наличия в растворе двойной соли иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaOH}$  (2н) и нагреть на слабом пламени горелки. Поднести к отверстию пробирки (не касаясь ее краев) красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  проверить раствором хлорида бария. Появляется ли белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ? Написать уравнения электролитической диссоциации двойной и комплексной соли. Какой вывод можно сделать из этого опыта?

#### **15.6. Сравнение прочности комплексных ионов**

Налить в пробирку немного раствора  $\text{CoCl}_2$  и прибавить к нему несколько капель концентрированного раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Наблюдать появление синей окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .

Разбавляя понемногу раствор водой, заметить возвращение розовой окраски. Чем объясняется такое изменение цвета? Согласуется ли вывод со

значением константы нестойкости иона  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  ( $K_n = 2 \cdot 10^{-5}$ ) ? Прилить к раствору комплексной соли немного изоамилового спирта, энергично встряхнуть. Образуется синее кольцо над розовым раствором. Как объясняется наблюдаемое ? Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

### 15.7. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 15.8. Упражнения для самостоятельной работы

1. Определить степень окисления и координационное число комплекссообразователя в следующих комплексных соединениях:

- а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$  ;
- б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  ;
- в)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$  ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений:

- а)  $[\overset{+3}{\text{Bi}}\text{I}_4]$  ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$  ;
- б)  $[\overset{+2}{\text{Pd}}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Hg}}\text{Br}_4]$ ;
- в)  $[\overset{+3}{\text{Au}}\text{Cl}_4]$ ,  $[\overset{+}{\text{Ag}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .

3. Написать координационные формулы следующих соединений, комплекссообразователь которых имеет координационное число, равное шести:

- а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ ;  
 б)  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4(\text{NH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

4. Написать уравнения электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Написать выражение константы нестойкости для комплексных ионов:

- а)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ;  
 б)  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;  
 в)  $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

5. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CuSO}_4$ ;  
 б)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{FeSO}_4$ ;  
 в)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{AgNO}_3$ ,

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

6. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{CN}^-$  больше? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

7. Написать выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$ . Зная, что они соответственно равны  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , указать, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов  $\text{Ag}^+$ .

## 16. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** ознакомиться со свойствами типичных металлов.

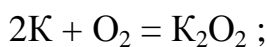
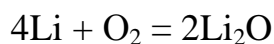
#### **16.1. Краткие теоретические сведения [1, с.530-542; 2, с.241-225]**

Металлы – это химические элементы, имеющие на внешнем энергетическом уровне небольшое количество электронов, а поэтому способные выступать в роли восстановителя. Металлами являются элементы s-, d-, f-семейств (кроме водорода и гелия), а также некоторые p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb).

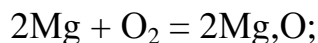
Химическая активность металла зависит от строения его атома и значения электродного потенциала металла, т.е. от положения его в ряду напряжения (см. лабораторную работу 11).

**Отношение металлов к кислороду воздуха и к другим окислителям.** По отношению к кислороду металлы можно разделить на четыре основные группы:

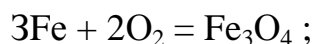
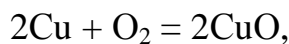
а) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха при обычных условиях и образующие оксиды и пероксиды (щелочные и щелочно-земельные металлы):



б) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха с образованием тонкой оксидной пленки, которая защищает металл от дальнейшего окисления (Mg, Al, Co, Ni, Cr, Zn):

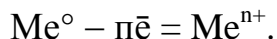


в) металлы, окисляющиеся только при нагревании (Fe, Cu, Hg и др):

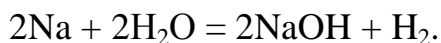


г) металлы, которые не окисляются кислородом воздуха (Ag, Au, Pt, Ir).

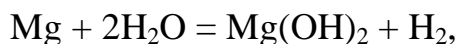
Металлы могут соединяться при определенных условиях с галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и другими простыми веществами. Во всех этих реакциях металл выступает в роли восстановителя:



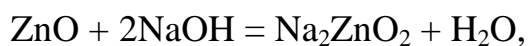
**Отношение металлов к воде.** Активные (щелочные и щелочно-земельные) металлы разлагают воду с выделением водорода и образованием щелочей при обычных температурах:



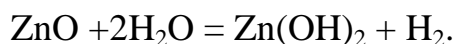
Менее активные металлы, защищенные оксидной пленкой, при обычных условиях практически не вытесняют водород в результате образования плохо растворимых гидроксидов. Взаимодействие возможно либо при нагревании:



либо при снятии оксидной пленки с помощью щелочи, если гидроксид амфотерен:



тогда



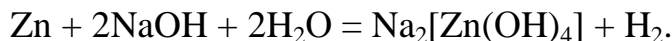
Полученный гидроксид растворяется в щелочи:



и не препятствует протеканию реакции металла с водой.

Металлы малоактивные, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Hg, Ag, Au), а также близко расположенные к водороду (Sn, Pb), не вытесняют его из воды.

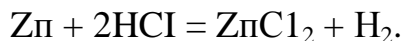
**Отношение металлов к водным растворам щелочей.** С растворами щелочей реагируют металлы, оксиды, гидроксиды которых носят амфотерный характер (Zn, Al, Sn и др.). Механизм взаимодействия практически был рассмотрен на примере растворения цинка. Итоговое уравнение имеет вид





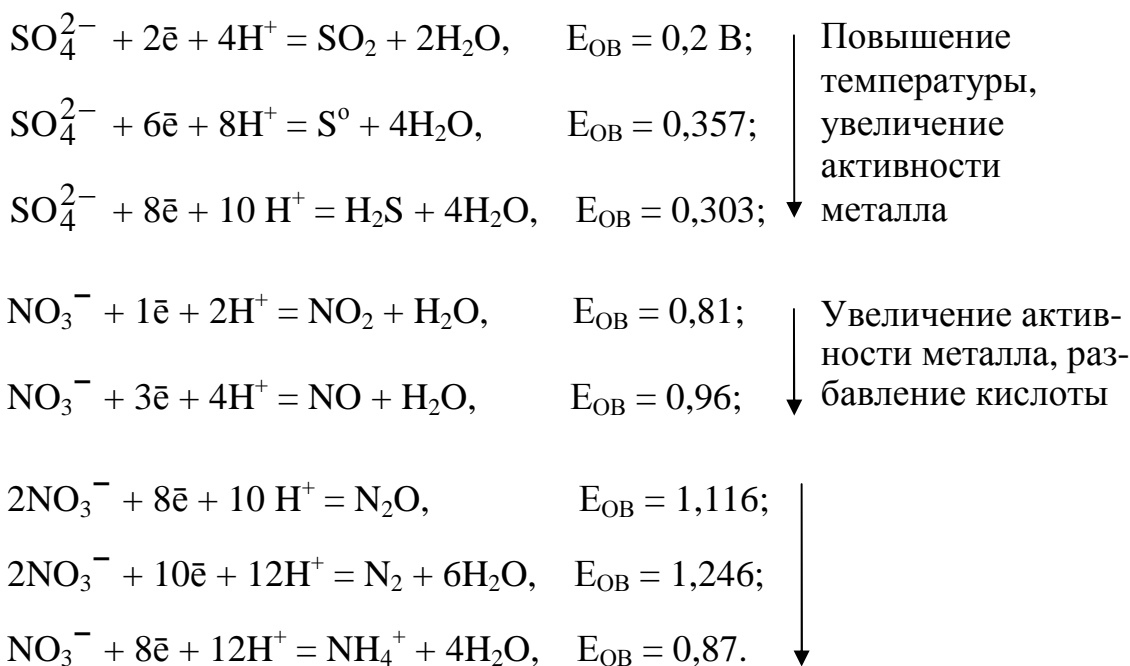
**Отношение металлов к кислотам.** Кислоты можно разделить на две группы по отношению к металлам:

1. Кислоты, в которых роль окислителя выполняют ионы водорода ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ), а поэтому реагируют они с выделением водорода только с металлами, стоящими в ряду напряжения левее водорода. Это растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленной и других кислот, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированной и  $\text{HNO}_3$  разбавленной и концентрированной:



2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная и  $\text{HNO}_3$  концентрированная и разбавленная, в которых роль окислителя выполняет ион кислотного остатка.

Продукты восстановления зависят от активности металлов, температуры, степени разбавления кислоты:



Такие металлы, как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ , пассивируются под действием холодных концентрированных серной и азотной кислот:

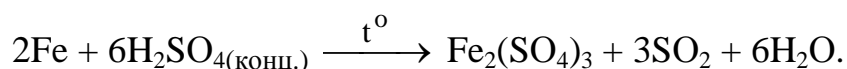


В результате образования оксидной пленки дальнейший процесс невозможен.

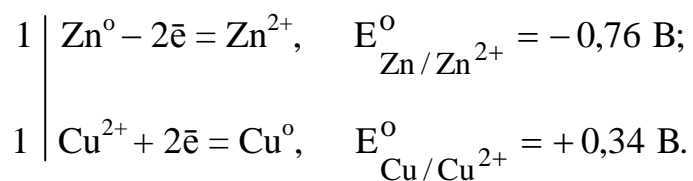
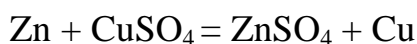
Такие металлы растворяются либо в кислотах средней концентрации:



либо при нагревании:



**Отношение металлов к растворам солей.** Металлы, стоящие левее в ряду напряжения, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей, так как первые имеют более отрицательное значение электродного потенциала:



## **16.2. Экспериментальная часть**

### **16.2.1. Приборы и реактивы**

Фарфоровая чашка, воронка, щипцы, пробирки, спиртовая горелка, держатели, металлический натрий, магний, алюминий, цинк, железо, медь (в гранулах, стружках или в порошке), фенолфталеин (спиртовый раствор), 2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированная, HNO<sub>3</sub> (ρ = 1,4), HNO<sub>3</sub> (1:1), 40%-й раствор NaOH, растворы CuSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### **16.2.2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха**

а) Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель, взять тигель щипцами и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Взять щипцами кусочек магниевой ленты и зажечь ее в пламени горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

### ***16.2.3. Действие воды на металлы***

В три пробирки налить по 1-2 мл воды и по 2-3 капли фенолфталеина. Поместить в первую пробирку кусочек натрия, осушенного от керосина, и накрыть воронкой, во вторую – порошок магния, в третью – порошок меди. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод об активности металлов.

### ***16.2.4. Действие кислот на металлы***

#### **1. Действие разбавленной серной и соляной кислот**

- а) В три пробирки поместить (порознь) кусочки цинка, алюминия и железа. Прилить по несколько капель разбавленной серной кислоты (2н). Объяснить разницу в скорости выделения водорода. Какой ион является окислителем?
- б) Повторить опыт, заменив серную кислоту раствором соляной кислоты. Какой ион является окислителем? Написать уравнения реакций.

#### **2. Действие концентрированной серной кислоты (работать под тягой!)**

- а) В пробирку поместить кусочек меди и прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, нагреть. Наблюдать выделение сернистого газа и образование голубого раствора соли меди. Написать уравнение реакции. Указать окислитель, восстановитель.
- б) В пробирку поместить кусочек цинка, прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, подогреть. Наблюдать желтый налет серы на стенках пробирки и выделение сернистого газа. Проверить, не выделяется ли сероводород, для чего взять полоску фильтровальной бумаги, смочить раствором соли свинца и опустить в пробирку, нагреть. Если бумага почернеет от образовавшегося на ней черного сульфида свинца, значит  $H_2S$  образовался. Написать уравнения реакций. Указать окислитель.

#### **3. Действие концентрированной и разбавленной азотной кислоты на металл (работать под тягой!)**

В две пробирки поместить по кусочку меди, прилить в первую пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты, во вторую – разбавленного раствора азотной кислоты и нагреть. Наблюдать выделение бурого газа (диоксид азота) в первой пробирке и выделение бесцветного газа (оксид азота), буреющего на воздухе, во второй пробирке. Написать уравнения реакций. Указать окислитель, восстановитель.

#### ***16.2.5. Действие растворов солей на металлы***

В три пробирки налить по несколько капель растворов солей сульфата меди, хлорида магния и нитрата свинца. Добавить в каждую пробирку по кусочку цинка. Отметить, где произошли изменения. Написать уравнения реакции. Сделать вывод, какие металлы могут вытеснять другие из растворов их солей.

#### ***16.2.6. Действие раствора щелочи на металлы***

В две пробирки налить по 10-15 капель 40%-го раствора щелочи NaOH, в одну всыпать немного цинковой пыли, в другую – порошок алюминия, слегка нагреть. Наблюдать выделение водорода. Написать уравнения реакций по стадиям.

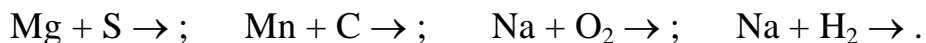
### ***16.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### ***16.4. Упражнения для самостоятельной работы***

I. Написать уравнения реакций окисления следующих металлов элементарными окислителями и указать условия их протекания:



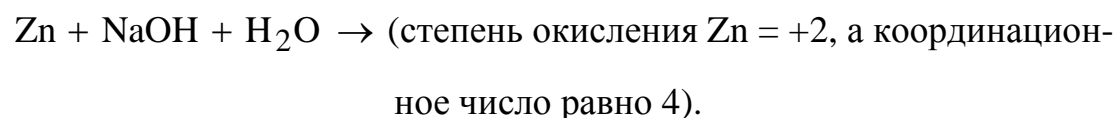
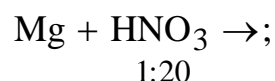
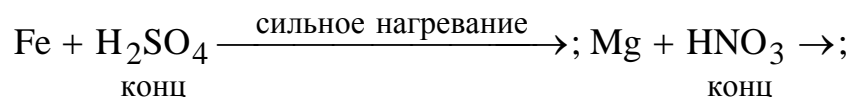
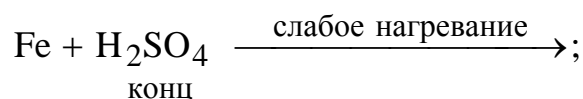
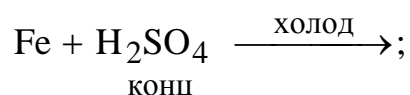


Дать названия полученным веществам.

2. Написать уравнения реакций взаимодействия следующих металлов с водой: Ca, Fe, Al. При каких условиях возможны реакции ?

3. Какие из перечисленных металлов могут вытеснить водород из иодистоводородной и разбавленной серной кислот: Mg, Mn, Ni, Cu, Ag ?  
Написать уравнения реакций. Указать окислитель и восстановитель.

4. Дописать следующие схемы химических реакций:



## 17. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16\*

### СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений металлов от степени окисления, проявляемой металлом, от положения металла в периодической системе.

---

\* Лабораторные работы 16-21 предназначены для студентов механических специальностей

### 17.1. Краткие теоретические сведения

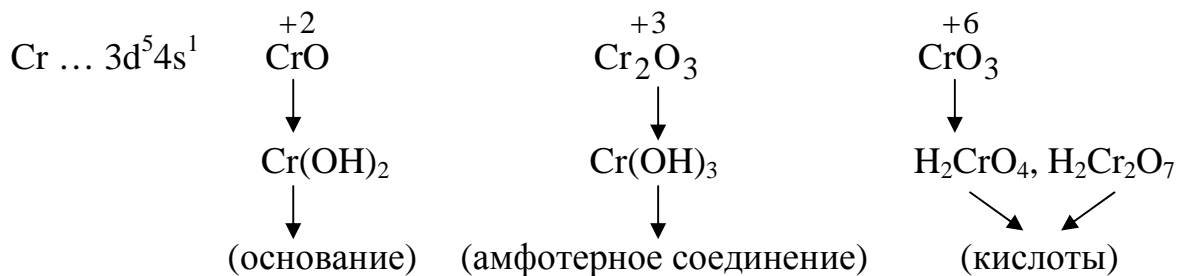
Характер оксидов и гидроксидов, образованных тем или иным металлом, зависит от строения его атома, положения в периодической системе. Чем меньше электронов на внешнем энергетическом уровне, чем больше радиус атома металла, тем выше восстановительная активность его, тем больше кислородные соединения металла проявляют основные свойства.

В одном периоде слева направо уменьшаются металлические свойства, ослабевают и основной характер оксидов и гидроксидов. Например, в III периоде:

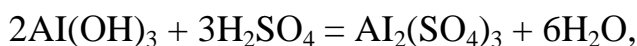


В подгруппах s- и p- металлов металлические свойства усиливаются сверху вниз. В том же направлении возрастают основные свойства кислородных соединений.

Металлы d-семейства проявляют, как правило, в своих соединениях переменную степень окисления. Соединения с минимальной степенью окисления имеют основные свойства, с промежуточной – амфотерные, а с максимальной – кислотные (явление вторичной периодичности). Например, элемент VI группы хром:

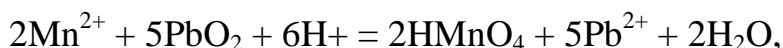
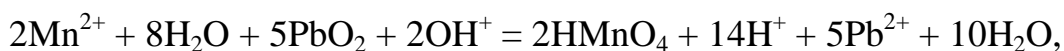
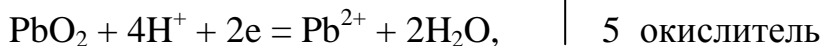
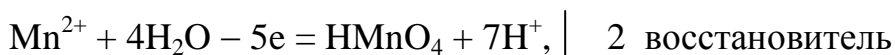
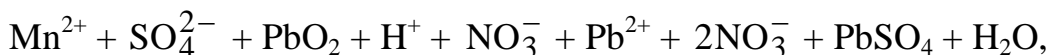


Основные оксиды и гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотные – со щелочами, а амфотерные проявляют двойственные свойства:

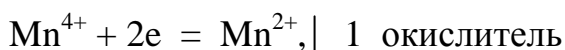
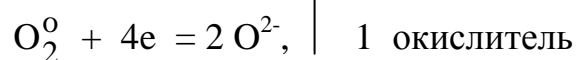
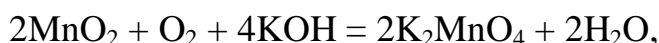


Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов также зависят от степени окисления. Как правило, соединения с минимальной степенью окисления проявляют восстановительные свойства, с максимальной – окислительные, а с промежуточной – двойственные. Например, марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7:

а) минимальная степень окисления

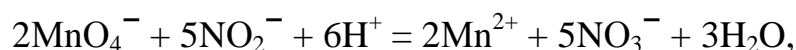
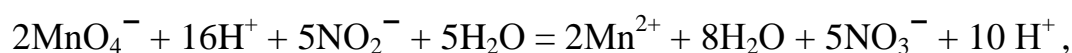
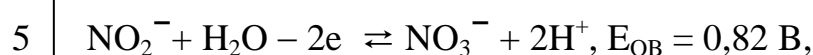
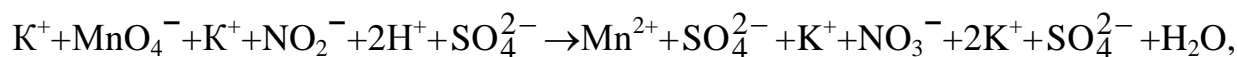
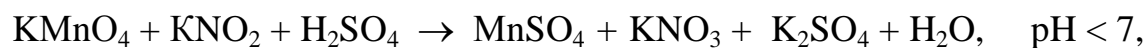


б) промежуточная степень окисления

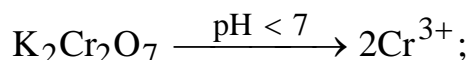


в) максимальная степень окисления.

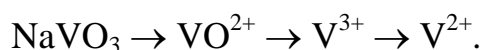
Продукт восстановления соединения с максимальной степенью окисления часто зависит от реакции среды (pH). Так, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной – до  $\text{MnO}_2$ , а в щелочной – до  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



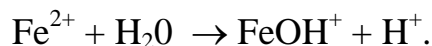
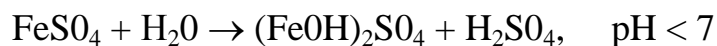
Как видно из примеров, наиболее глубоко процесс идет в кислой среде. Дихромат калия также проявляет свою функцию окислителя в кислой среде:



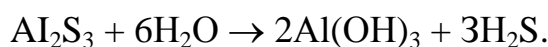
ванадаты в кислой среде последовательно восстанавливаются:



Соли, образованные катионами p- и d-металлов и анионами сильных кислот, подвержены гидролизу:



Соли данных металлов и слабых кислот практически полностью разлагаются под действием воды:





## **17.2. Экспериментальная часть**

### **17.2.1. Приборы и реактивы**

CaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, HCl (1:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), HNO<sub>3</sub> (2н), NaOH (40%), Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, ВГ<sub>2</sub>-вода, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub> (кристаллический), растворы лакмуса, фенолфталеина.

### **17.2.2. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов**

Проверить растворимость в воде оксидов кальция, ванадия (V), меди (II). Испытать реакцию полученного раствора соответствующими индикаторами. Каково рН каждого раствора ? О каких свойствах оксидов можно говорить ? Чем можно нейтрализовать полученные растворы ? Составить уравнения соответствующих реакций, сделать выводы.

Получить реакцией обмена гидроксид хрома (III). Разделить содержимое пробирки на две части. Испытать раствором сильной кислоты одну часть и раствором щелочи другую. Пробирку оставить для следующего опыта. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о свойствах подобных гидроксидов. Как влияет степень окисления на кислотно-основные свойства соединений ?

### **17.2.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов**

К содержимому пробирки, в которой на гидроксид хрома (III) действовали избытком щелочи, прилить "бромную воду", нагреть на спиртовке. Наблюдать изменение цвета [соединения Cr (III) – зеленого цвета, соединения Cr (VI) – желтого или оранжевого]. Составить уравнение реакции, сделать вывод о роли соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях.

По отношению к каким из предложенных растворов веществ хромовая смесь (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) может проявить свое окисляющее действие ? Провести не менее двух-трех химических реакций. Составить их уравнения.

Подтвердить закономерности влияния степени окисления, проявляемой элементом в соединениях, на окислительно-восстановительные свой-

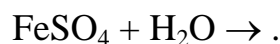
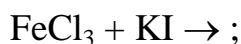
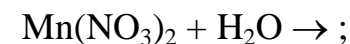
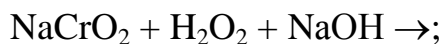
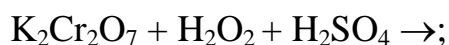
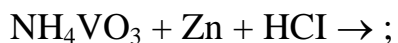
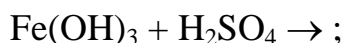
ства их на примере раствора перманганата калия в различных средах и раствора сульфата марганца(II) с висмутатом натрия в азотнокислой среде.

### ***17.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту

### ***17.4. Упражнения для самостоятельной работы***

Дописать и уравнивать:



## **18. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17\***

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Цель работы:*** ознакомиться со свойствами важнейших полупроводниковых материалов кремния, германия, сурьмы и их соединений.

#### ***18.1. Краткие теоретические сведения [2, с.356-368]***

Полупроводниками называются простые вещества или соединения с электропроводностью в пределах  $10^{-2} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , занимающие промежуточное положение между металлами и изоляторами.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, но наиболее отчетливо они выражены у веществ с ковалентными связями малой энергии. Из простых веществ полупроводниковые свойства проявляют бор кристаллический, углерод (алмаз), кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур и иод. Из сложных веществ особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку, а также смесь оксидов меди (I) и (II), арсенид галлия, антимонид индия, фосфид галлия и др.

Для производства полупроводниковых приборов главным образом применяются кремний и германий.

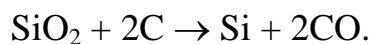
Основные константы и физические свойства кремния, германия, сурьмы сведены в табл.9.

Таблица 9

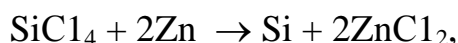
Физические константы	Si	Ge	Sb серая
Заряд ядра	+ 14	+ 32	+ 51
Атомная масса	28,086	72,59	121,75
Валентные электроны	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^3$
Атомный радиус, нм:			
механический	0,134	0,139	0,161
ковалентный	0,117	0,122	0,136
Энергия ионизации $\text{Э}^\circ \text{ — } \text{Э}^+$ , кДж/моль (эВ/атом)	786(8,15)	760(7,9)	816(8,64)
Ширина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{эВ}}$	1,12	0,78	0,12
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,33	5,32	6,68
Температура плавления, °С	1415	937	630,5
Температура кипения, °С	2480	2852	1635
Твердость (по алмазу)	7	6	-
$S^\circ_{298}$ , Дж/(К·моль)	18,8	31,3	45,69
Содержание в земной коре, мас. доли, %	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Кремний относится к неметаллам, а германий и сурьма – к металлам со слабо выраженными металлическими свойствами. В химических соединениях Si и Ge проявляют степени окисления +2, +4, -4, а Sb – +3, +5, -3.

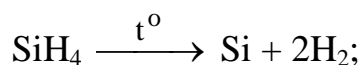
**Получение и применение кремния.** Технический кремний (95-98 %) получают в электропечах восстановлением  $\text{SiO}_2$  коксом:



В лабораторных условиях в качестве восстановителя применяют магний. Образовавшийся коричневый порошок аморфного кремния можно перекристаллизацией из металлических расплавов Zn, Al и др. перевести в кристаллическое состояние. Кремний особой чистоты, необходимый для полупроводниковой техники, получают восстановлением  $\text{SiCl}_4$  парами цинка при высокой температуре:



а также термическим разложением его водородных соединений или тетраиодида кремния:

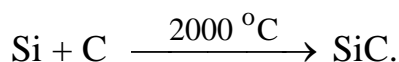
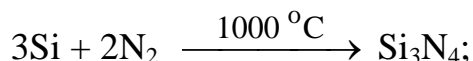
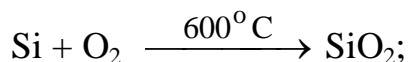
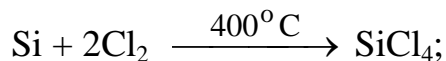


Дополнительно кремний очищают зонной плавкой.

Имеющие металлический вид темно-серые монокристаллы кремния с соответствующими добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока, фотоэлементов и т.п.). Из кремниевых фотоэлементов (преобразователи световой энергии в электрическую), в частности, построены солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на космических аппаратах. Монокристаллы кремния служат матрицей для изготовления интегральных схем в микроэлектронике.

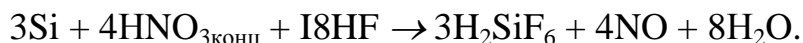
Кроме полупроводниковой техники, кремний широко применяется в металлургии для раскисления сталей и придания им повышенной коррозионной стойкости.

**Химические свойства кремния.** Кристаллический кремний инертен, более активен аморфный кремний. С простыми веществами (кроме фтора) кремний взаимодействует лишь при нагревании, проявляя чаще всего восстановительные свойства:



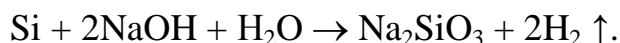
Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется в качестве химически стойкого и огнеупорного материала (температура возгорания =  $1900^\circ\text{C}$ ), при получении коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов, в качестве высокотемпературного полупроводника. Карбид кремния  $\text{SiC}$  (карборунд) широко применяется как абразивный и огнеупорный материал (температура плавления  $2830^\circ\text{C}$ ). В чистом виде алмазоподобный  $\text{SiC}$  – диэлектрик, но с примесями становится полупроводником и поэтому его кристаллы используются в радиотехнике.

В кислородсодержащих кислотах-окислителях кремний пассивируется и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот:



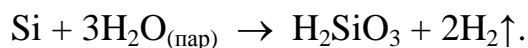
В этой реакции  $\text{HNO}_3$  играет роль окислителя, а  $\text{HF}$  – комплексообразующей среды.

Кремний энергично растворяется в щелочах с выделением водорода:

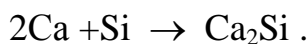


Концентрированный раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , называемый жидким (или растворимым) стеклом, применяется в производстве негорючих тканей, для пропитки древесины, в качестве клея и т.д. С водой в обыч-

ных условиях кремний не реагирует, но при высоких температурах протекает следующая реакция:

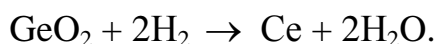


Окислительная активность кремния проявляется лишь по отношению к некоторым активным металлам, например:



Силицид кальция является полупроводником.

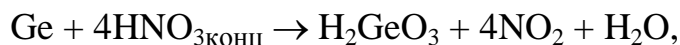
**Получение и применение германия.** Германий – рассеянный элемент. Образование рудных месторождений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Поэтому германий извлекают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, а также выделяют из золы, полученной от сжигания некоторых видов угля, из отходов коксохимического производства. Рядом последовательных операций соединения германия переводят в  $\text{GeO}_2$ , который затем восстанавливают водородом или углеродом:



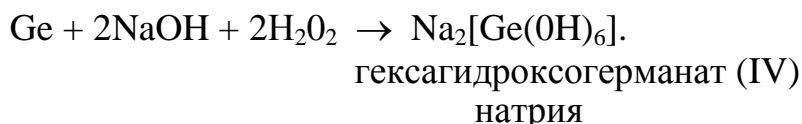
Дополнительно германий очищают зонной плавкой.

Германий – элемент серебристо-белого цвета с желтым оттенком, внешне похож на металл, но имеет алмазоподобную решетку и в основном используется в полупроводниковой технике.

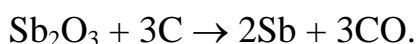
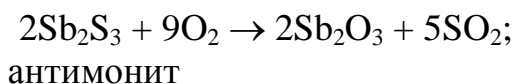
**Химические свойства германия.** При нагревании до 200-250°C германий взаимодействует с большинством неметаллов, кроме азота, образуя соединения Ge, например,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$ . В обычных условиях Ge устойчив по отношению к кислороду воздуха и воде. В ряду напряжений Ge расположен правее водорода и поэтому не взаимодействует с кислотами типа  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ . При окислении  $\text{HNO}_3$  германий переходит в германиевую кислоту  $\text{H}_2\text{GeO}_3(\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , а с  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  образует  $\text{GeO}_2$ :



В щелочах германий растворяется лишь в присутствии окислителей, например  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

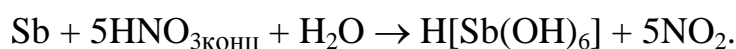


**Получение и применение сурьмы.** Сурьма получается обычно путем обжига сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем:



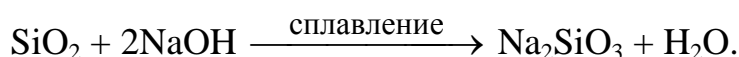
Известны две модификации сурьмы: неустойчивая неметаллическая, так называемая желтая сурьма, и устойчивая в обычных условиях серая сурьма, имеющая металлический вид, электрическую проводимость. Хрупкая сурьма образует сплавы с большинством металлов. При сплавлении сурьмы с галлием, индием и галлием, индием и таллием получаются стибиды переменного состава, обладающие полупроводниковыми свойствами.

**Химические свойства сурьмы.** В обычных условиях сурьма на воздухе не окисляется, она покрывается защитной пленкой. При нагревании взаимодействует с неметаллами, образуя соединения  $\text{Sb}^{+3}$  или  $\text{Sb}^{+5}$  в зависимости от стехиометрии реагирующих веществ. Известны оксиды, сульфиды и хлориды сурьмы со степенями окисления +3, +5. Сурьма растворяется лишь в кислотах, анион которых является окислителем:



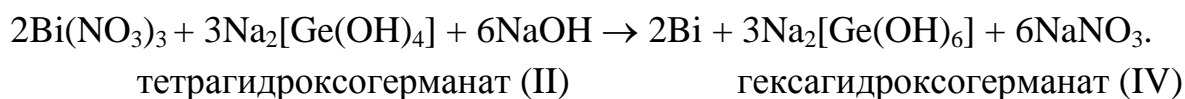
**Химические свойства основных соединений Si, Ge, Sb.** Оксиды элементов Si, Ge, Sb разнообразны по свойствам.

1)  $\text{SiO}$  – безразличный,  $\text{SiO}_2$  – кислотный, соответствует слабой кремниевой кислоте  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В воде в обычных условиях  $\text{SiO}_2$  не растворяется, но, начиная со  $150^\circ\text{C}$ , его растворимость возрастает, достигая 0,25 % при  $500^\circ\text{C}$ . При сплавлении со щелочами  $\text{SiO}_2$  образует соли кремниевой кислоты – силикаты:



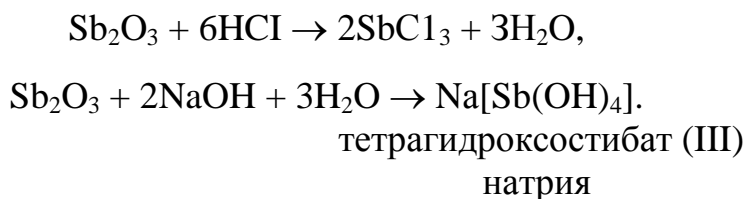
При сплавлении смеси соды (или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), известняка и кварцевого песка образуется обычное стекло приблизительного состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ .

2)  $\text{GeO}$  – амфотерен с преобладанием основных свойств, а  $\text{GeO}_2$  – амфотерен с преобладанием кислотных свойств и растворяется в горячих щелочах, образуя соли метагерманиевой кислоты  $\text{H}_2\text{GeO}_3$  – германаты. Соединения  $\text{Ge}^{2+}$  – сильные восстановители – восстанавливают некоторые металлы из соединений, например:

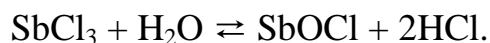


Они переводят  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  – в  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.

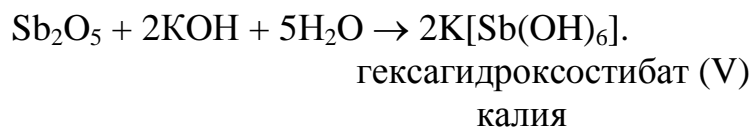
3) Оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  проявляет амфотерные свойства с некоторым преобладанием кислотных свойств, в воде практически нерастворим, но взаимодействует с соляной кислотой и со щелочами:



Соли  $\text{Sb}^{3+}$  энергично подвергаются гидролизу:



Оксид желтого цвета  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  проявляет кислотные свойства. В водных растворах ему соответствуют сурьмяные кислоты:  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  или  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , однако в воде растворим мало, лучше в щелочных растворах, образуя соли этих кислот:





## **18.2. Экспериментальная часть**

### **18.2.1. Приборы и реактивы**

Аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ , фарфоровые тигли (2 шт.), спиртовка, микрошпатель, фарфоровая ступка; порошки магния, силикагеля  $\text{SiO}_2$ , смеси  $\text{GeO}_2$  с сажей или с порошком графита, лента магния; концентрированные  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , насыщенные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , 2н растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  и спиртовый раствор фенолфталеина.

### **18.2.2. Восстановление диоксида кремния металлами**

Смешать на бумаге 3-5 микрошпателей порошка магния с 2-3 микрошпателями растертого в порошок силикагеля. Тщательно перемешать смесь стеклянной палочкой и пересыпать в небольшой фарфоровый тигель. Слегка нагреть тигель горелкой, затем горелку отставить и поджечь предварительно вставленную в смесь ленту магния (2-3 см). Через 2-3 мин наблюдается разогревание смеси до красного каления, которым сопровождается образование силицида металла. Написать уравнение реакции восстановления  $\text{SiO}_2$  магнием и взаимодействие полученного кремния с избытком магния до образования соответствующего силицида  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Остывший силицид извлечь, разбить в ступке ударами пестика и использовать в следующем опыте.

### **18.2.3. Получение силана и изучение его свойств**

В тигель с 2-3 мл соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) бросить 5-6 кусочков сплава, полученного в предыдущем опыте и содержащего силицид магния, непрореагировавшие  $\text{Si}$  и  $\text{Mg}$ . Отметить выделение смеси газообразных силанов (общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) и их самовоспламенение; написать урав-

нения реакций получения простейшего силана  $\text{SiH}_4$  при взаимодействии силицида магния с соляной кислотой и его горения.

Опыты проводить только в вытяжном шкафу при работающей вытяжной вентиляции !

#### ***18.2.4. Получение золя и геля кремниевой кислоты***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) прибавить 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный прозрачный раствор представляет собой так называемый золь кремниевой кислоты – ее коллоидный раствор. Написать уравнение реакции получения кремниевой кислоты. Полученный золь нагреть на маленьком пламени горелки. Наблюдать образование геля. Как называется этот процесс ? Опрокинуть пробирку вверх дном (над фарфоровой чашкой). Почему коллоид не выливается из пробирки ?

#### ***18.2.5. Исследование кислотных свойств кремниевой кислоты***

В пробирку с 5-6 каплями раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  добавить столько же дистиллированной воды и 1-2 капли раствора фенолфталеина. Основываясь на наблюдениях, ответить на следующие вопросы. Силикаты металлов подвергаются гидролизу ? Если нет – почему ? Если да – то как ? Написать в ионной и молекулярной формах уравнения реакции гидролиза. Какой вывод о силе кремниевой кислоты можно сделать на основе этого опыта ?

#### ***18.2.6. Получение германия***

Смешать в фарфоровой ступке равные объемы порошка диоксида германия и сажи. Поместить два микрошпателя полученной смеси в пробирку и нагревать на пламени горелки. Через некоторое время на стенках пробирки появляется коричневый налет свободного германия. Написать уравнение реакции восстановления диоксида германия углеродом.

### ***18.2.7. Взаимодействие сурьмы с концентрированными серной и азотной кислотами***

В две пробирки внести по 1-2 кусочка сурьмы и добавить в одну 2-3 капли концентрированной серной кислоты, в другую – 5-6 капель концентрированной азотной кислоты. Нагреть пробирки на маленьком пламени горелки. Отметить выделение газа в обеих пробирках, растворение сурьмы в пробирке с серной кислотой и выделение осадка в пробирке с азотной кислотой. Какие газы выделяются при взаимодействии сурьмы с кислотами ? Написать уравнения реакций взаимодействия сурьмы и серной кислоты с получением сульфата сурьмы  $Sb_2(SO_4)_3$  и окисления сурьмы азотной кислотой до гидратированного оксида сурьмы (V). Полученный при последней реакции осадок имеет состав  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ . Наиболее важная из сурьмяных кислот –  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ , координационная формула которой  $H[Sb(OH)_6]$ .

### ***18.2.8. Гидролиз трихлорида сурьмы***

К 3-5 каплям насыщенного раствора трихлорида сурьмы прибавить, встряхивая, по каплям дистиллированную воду до появления осадка хлороксида сурьмы  $SbOCl$ . Написать уравнения реакций гидролиза трихлорида сурьмы по первой и второй ступеням, а также реакции разложения  $Sb(OH)_2Cl$ .

### ***18.2.9. Получение гидроксида сурьмы(III) и исследование его свойств***

В две пробирки внести по 3-4 капли насыщенного раствора трихлорида сурьмы и в каждую прибавить по 3-5 капель 2 н раствора едкой щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка. В одну из пробирок прибавить несколько капель 2 н раствора  $HCl$ , в другую – 2 н раствора щелочи до растворения осадка. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций. Назвать полученные вещества и сделать вывод о химическом характере гидроксида сурьмы (III).

### **18.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **18.4. Вопросы и упражнения для самостоятельной работы**

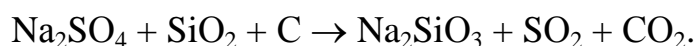
1. Перечислить элементы, простые вещества которых проявляют полупроводниковые свойства.
2. Что такое полупроводники p- и n-типа ?
3. Примеси атомов каких элементов в германии приводят к образованию полупроводников p- и n-типа ?
4. Перечислить факторы, влияющие на электропроводность полупроводниковых материалов.
5. Как распределить валентные электроны по орбиталям в атомах Si , Ge, Sb в основном и возбужденном состояниях ?
6. Какой из элементов Si или Ge более электроотрицателен ? Ответ мотивировать.
7. Написать уравнения реакций, характеризующих свойства оксида кремния (IV).
8. При сплавлении 150 г известняка с песком получилось 150 г силиката кальция. Какой процент примеси находится в известняке ?  
Ответ: 13,8 %.
9. При взаимодействии кремния с едким натром в присутствии воды образуется силикат натрия и водород. Написать уравнения реакции и определить, какой объем водорода (н.у.) выделится, если в реакцию вступают 60 кг кремния, содержащего 6,7 % примеси.

Ответ: 89,6 м<sup>3</sup>.

10. Состав хрусталя выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Сколько потребуется кальцинированной соды, содержащей 10 % примесей, для производства 109,1 кг хрусталя ?

Ответ: 11,8 кг.

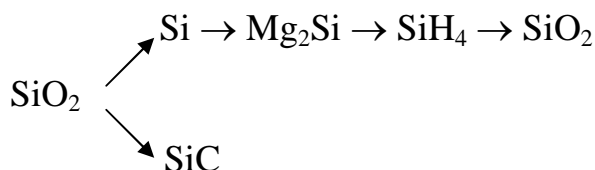
11. Ниже приведено уравнение реакции, протекающей при изготовлении стекла из сульфата натрия (мирабилита). Из уравнения видно, в чем сущность замены соды в производстве. Разобрать эту реакцию в свете окислительно-восстановительного процесса и расставить коэффициенты:



12. Рассчитать, каким количеством мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  можно заменить 1 т кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в производстве стекла.

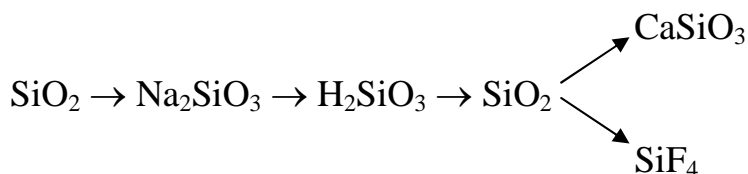
Ответ: 3,04 т.

13. Написать уравнения реакций (в молекулярной и ионной формах), при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций, назвать полученные продукты.

14. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций.

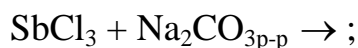
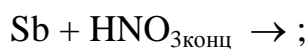
15. С какими из перечисленных кислот германий энергично взаимодействует:

а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ ; в)  $\text{HNO}_{3\text{разб}}$ ; г)  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  ?

Привести уравнения реакций.

16. Какого состава оксид образуется при прокаливании в кислороде германия: а)  $\text{GeO}$ ; б)  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{GeO}_2$  ?

17. Написать продукты и подобрать коэффициенты для следующих уравнений реакций:



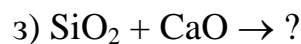
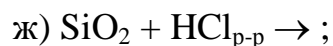
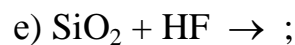
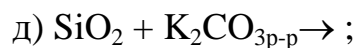
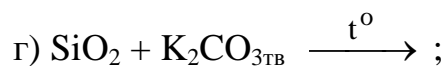
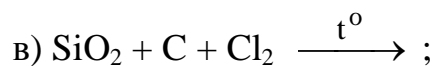
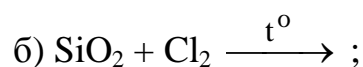
18. Какое окислительное число (+2 или +4) более характерно для германия ? В соответствии с этим написать реакции взаимодействия германия с окислителями:

а) кислородом; б) хлором.

19. Какие из перечисленных веществ следует добавить к раствору  $\text{SbCl}_3$ , чтобы: а) усилить гидролиз; б) уменьшить гидролиз:

1)  $\text{HCl}$ , 2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4)  $\text{NaCl}$  ?

20. Какие реакции можно использовать, чтобы перевести  $\text{SiO}_2$  в растворимое состояние:



21. При добавлении нитрата аммония к раствору силиката натрия выпадает гель кремниевой кислоты. Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакции. Как характеризует этот процесс кремниевую кислоту ?

## 19. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 18\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть важнейшие химические свойства легких металлов, применяемых в технике в качестве конструкционных.

#### 19.1. Краткие теоретические сведения

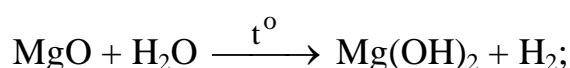
К легким конструкционным металлам относятся магний, бериллий, алюминий, титан и сплавы на их основе, плотность которых меньше  $5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Физические константы металлов помещены в табл.10.

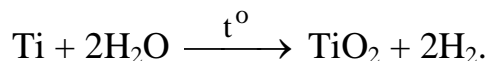
Таблица 10

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ} \text{Me} \text{Me}^{+n}$	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{К}$	В природе, мас.%
4	Be	$\dots 2s^2$	+2	899	-1,7	0,112	1,848	1557	$2 \cdot 10^{-4}$
12	Mg	$\dots 3s^2$	+2	737	-2,32	0,128	1,738	924	2,09
13	Al	$\dots 3s^2 3p^1$	+3	577	-1,67	0,143	2,702	933	8,13
22	Ti	$\dots 3d^2 4s^2$	+2,+3,+4	658	$-1,75(\text{Ti}^{+2}),$ $-1,21(\text{Ti}^{+3})$	0,146	4,500	1953	0,6

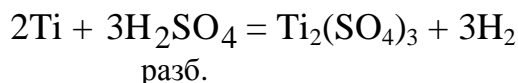
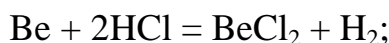
Общим химическим свойством данных металлов является их взаимодействие с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида, обуславливающей химическую инертность металлов при обычных условиях. При повышенной температуре эти металлы проявляют большое сродство к сере, азоту, фосфору, углероду. Эти свойства широко используются в металлургических процессах для улучшения качества сплавов.

С водой данные металлы реагируют только при нарушении целостности защитного слоя оксида и при нагревании:



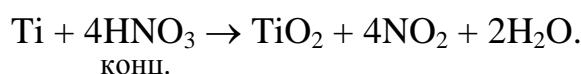
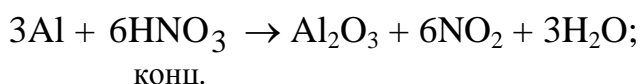


С кислотами типа соляной и разбавленной серной металлы реагируют с выделением водорода:

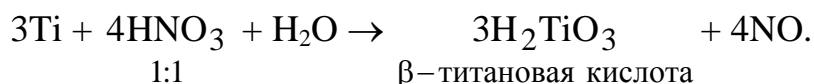
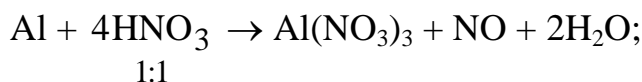


(Титан окисляется до степени окисления +3).

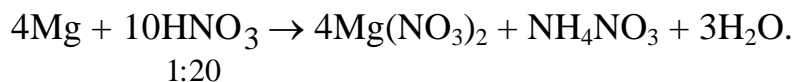
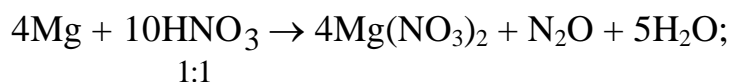
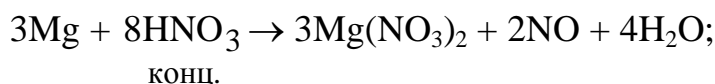
В кислотах – окислителях алюминий и титан пассивируются:



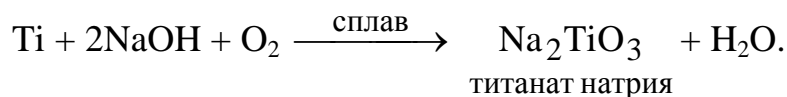
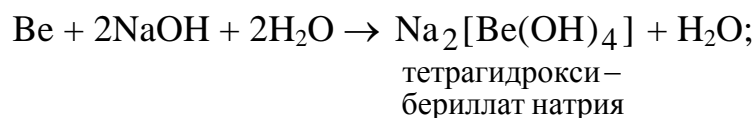
Реакция заметно идет лишь при среднем разбавлении кислот:



Магний и бериллий реагируют с данными кислотами как активные металлы:

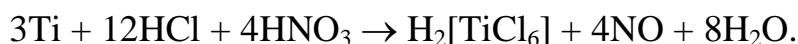


Все металлы, кроме магния, реагируют с водными растворами щелочей:

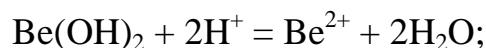




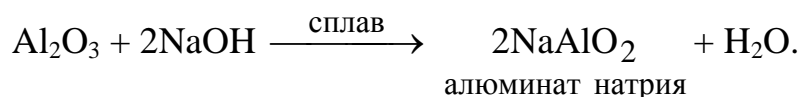
Лучшим растворителем для титана является «царская водка»:



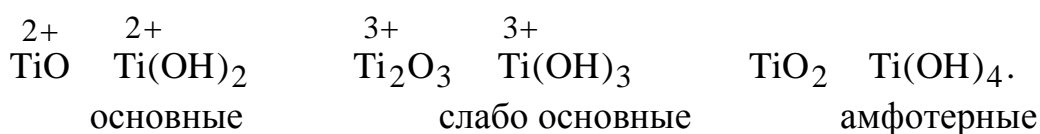
Соединения MgO и Mg(OH)<sub>2</sub> носят основной характер. Оксид магния частично растворяется в воде. Гидроксид магния слабо диссоциирует в растворе. Be(OH)<sub>2</sub> и Al(OH)<sub>3</sub> практически нерастворимы в воде, но растворяются одинаково хорошо как в кислотах, так и в щелочах, проявляя амфотерные свойства:



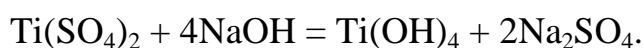
Оксиды этих металлов взаимодействуют со щелочами только при сплавлении:



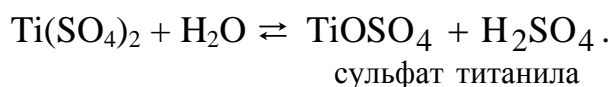
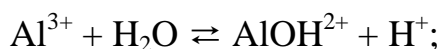
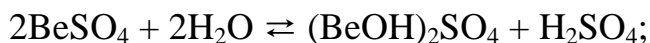
Характер и свойства оксидов и гидроксидов титана зависят от проявляемой им степени окисления:



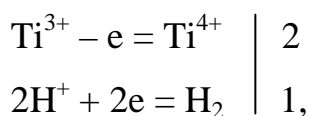
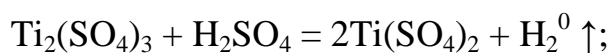
Получают все эти нерастворимые в воде основания реакцией обмена соли со щелочью:



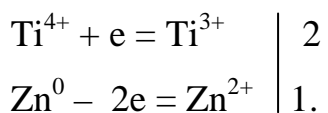
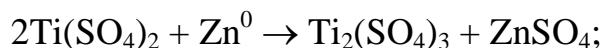
Соли всех четырех металлов подвержены гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



Соли титана в низших степенях окисления могут быть восстановителями:



а в максимальной степени окисления – слабыми окислителями:



Ионы остальных металлов могут проявлять свою окислительную функцию только под действием электрического тока в процессе их получения из руд (катодное восстановление из расплава).

## ***19.2. Экспериментальная часть***

### ***19.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы солей:  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{TiCl}_4$ . Кристаллы солей:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BeSO}_4$ . Растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2н или 40%-ный). Растворы кислот:  $\text{HCl}$  (2н),  $\text{HNO}_3$ (конц.). Индикатор – раствор лакмуса. Металлы:  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  (гранулы),  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  (образцы сплавов).

### ***19.2.2. Действие кислот и щелочей на алюминий***

Поместить в три пробирки по 2 гранулы алюминия и добавить в одну из них 40%-й раствор  $\text{NaOH}$ , во вторую – разбавленную  $\text{HCl}$ , в третью – концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Пробирки с растворами нагреть под тягой. Наблюдать, в каком случае реакция идет, а в каком – нет. Объяснить механизм реакции алюминия со щелочью. Написать уравнения реакций.

### ***19.2.3. Получение и свойства гидроксидов бериллия, магния, алюминия и титана (IV)***

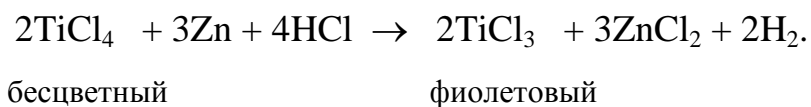
В четыре пробирки налить по 5-7 капель растворов солей  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . В каждую добавить по несколько капель 2н раствора щелочи до выпадения осадков. Затем разлить отдельно каждый из образовавшихся гидроксидов в две пробирки. В одну добавить концентрированный раствор сильной кислоты, в другую – 40%-й раствор щелочи. Наблюдать, в каких случаях осадок растворился в обеих пробирках. Сделать вывод о характере каждого из четырех гидроксидов. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***19.2.4. Гидролиз солей легких конструкционных металлов***

В пять пробирок налить по 2 мл дистиллированной воды и добавить в каждую по 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса. В четыре из них внести по 2-3 кристаллика соли бериллия, магния, алюминия, титана (или влить концентрированные растворы). Пятая пробирка служит для сравнения окрасок. Пробирку с солью титана (IV) прокипятить. Как изменилась окраска лакмуса в каждой из пробирок? Написать молекулярное и ионное уравнения реакций гидролиза солей.

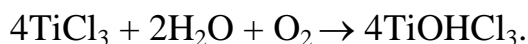
### ***19.2.5. Окислительно-восстановительные свойства соединений титана (III) и (IV)***

В пробирку с раствором  $\text{TiCl}_4$  в концентрированной  $\text{HCl}$  внести кусочки цинка и наблюдать появление через некоторое время фиолетовой окраски, свойственной ионам  $\text{Ti}^{3+}$ . Происходит реакция:



Определить, какие элементы изменили степень окисления, уравнивать схему реакции. Какова роль соединения  $\text{Ti(IV)}$  в данном процессе?

Фиолетовый раствор  $\text{TiCl}_3$  перелить в другую пробирку и наблюдать его постепенное обесцвечивание вследствие реакции:



Уравнять, объяснить функцию соединения  $\text{Ti(III)}$ .

### ***19.3. Содержание отчета***

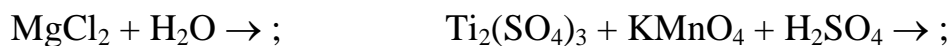
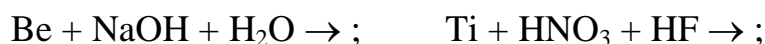
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***19.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить схему электролиза расплавов  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каково практическое значение этих процессов ?

2. Описать способы получения ферротитана, чистого титана и титана высокой степени чистоты. Где применяется этот металл и другие легкие конструкционные металлы ?

3. Составить уравнения следующих реакций:



1:20

4. Сколько алюминия получится при электролизе 1 т глинозема, содержащего 94,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ? Какова продолжительность электролиза при силе тока в 30000 А?

## 20. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 19\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА И МАРГАНЦА

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами хрома, марганца и их важнейших соединений.

#### 20.1. Краткие теоретические сведения

К тяжелым конструкционным металлам относятся хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и другие металлы и сплавы на их основе, плотность которых больше  $5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим свойства хрома и марганца. Физические константы помещены в табл.11.

Таблица 11

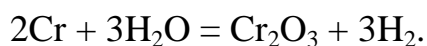
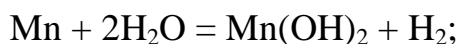
№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^0_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	В природе, мас. %
24	Cr	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	+2,+3,+6	652	-0,91	0,127	7,20	2123	$6 \cdot 10^{-3}$
25	Mn	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	+2,+3, +4,+6,+7	717	-1,17	0,13	7,21	1520	$8 \cdot 10^{-2}$

При обычной температуре эти металлы взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида. При повышенной температуре марганец обладает большим сродством к кислороду. Он используется при плавке стали как «раскислитель», т.е. для удаления из нее кислорода. Хром при нагревании окисляется медленнее, но в виде порошка горит в кислороде, образуя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В расплаве эти металлы проявляют сродство к сере, азоту, углероду. При повышении температуры марганец реагирует с галогенами, хром реагирует с фтором, хромом, бромом и иодом на холоде.

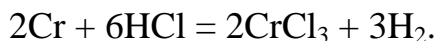
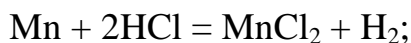
Марганец и хром образуют с кислородом ряд оксидов:

Mn, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	(MnO <sub>3</sub> )Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
основные оксиды	амфотерные оксиды	кислотные оксиды

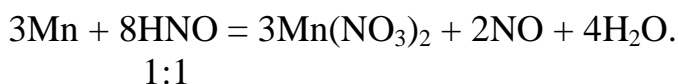
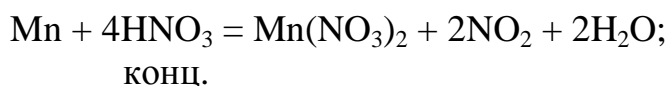
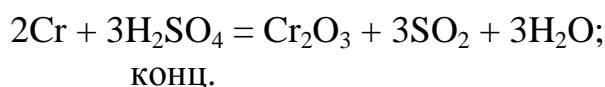
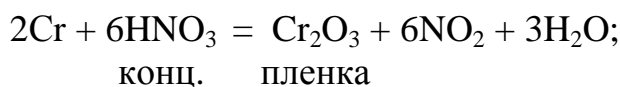
Порошкообразные металлы при нагревании реагируют с водой:



С кислотами типа соляной и разбавленной серной (1:1, 2н р-р) металлы реагируют, вытесняя водород:

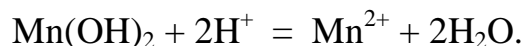
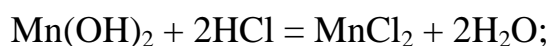


В кислотах, анионы которых являются окислителями, ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$  и  $\text{HNO}_3$ ) хром пассивируется, а марганец растворяется, образуя ионы  $\text{Mn}^{2+}$ :

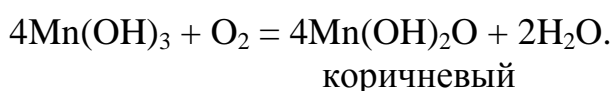
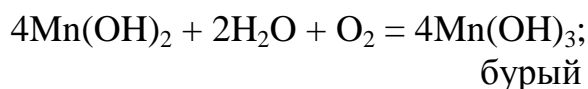


С водными растворами щелочей металлы не реагируют.

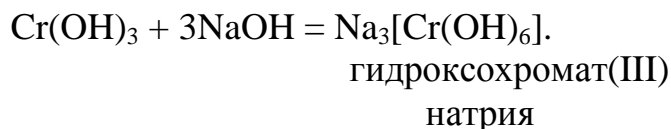
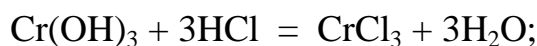
Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  практически нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах:



На воздухе  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  постепенно бурет вследствие окисления кислородом:



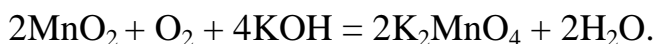
Гидроксид хрома (III) проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах и щелочах:



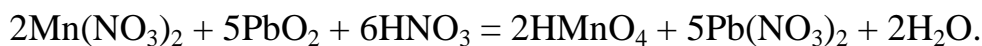
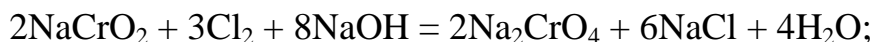
Гидроксид марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  – амфотерный гидроксид, дающий два типа солей:  $\text{MnCl}_4$  (неустойчивый),  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  (более устойчивый) и манганиты – соли марганцоватистой кислоты  $\text{H}_4\text{MnO}_4$ . Манганиты получают при сплавлении  $\text{MnO}_2$  с основными оксидами:



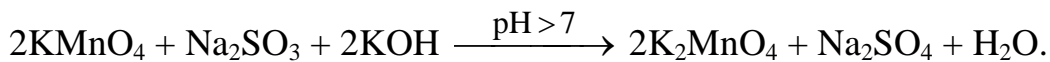
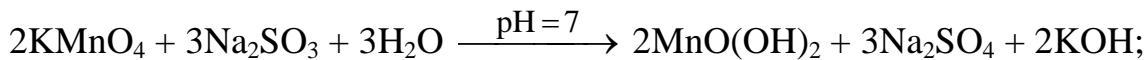
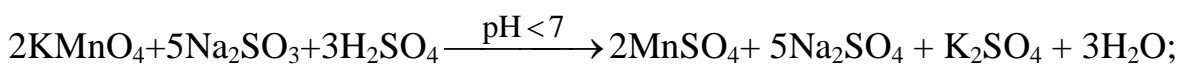
Соли марганцоватой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  образуются при сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами в присутствии окислителя (кислорода):



Соли марганца (II) и хрома (III) могут быть восстановителями:

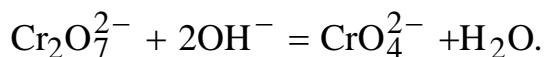
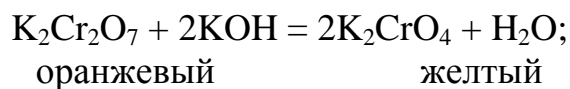
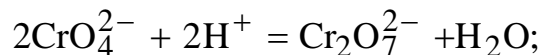


Соли хрома (VI) и марганца (VII) могут быть только окислителями:



Соли марганца (II) и хрома (III) подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями.

Соли хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  устойчивы только в щелочной среде, а двуххромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – только в кислой среде:



## ***20.2. Экспериментальная часть***

### ***20.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ; сухие вещества:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ; растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2 н и 40 %),  $\text{KOH}$  (40%); растворы кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $\text{HNO}_3$  (конц.); раствор перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3 %).

### ***20.2.2. Получение и свойства гидроксида хрома (III)***

Налить в две пробирки по 5-7 капель раствора соли хрома (III) и прибавить по каплям раствор  $\text{NaOH}$  (2н) до образования серо-зеленого осадка. В первую добавить избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), во вторую – раствор  $\text{NaOH}$  (40%). Сделать вывод о характере гидроксида хрома (III). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***20.2.3. Окисление хромита***

Налить в пробирку 5-7 капель раствора соли хрома (III) и прибавить к нему раствор  $\text{NaOH}$  (40%) в избытке до растворения выпавшего осадка (заметить цвет полученного раствора). К полученному раствору прилить 3%-й раствор перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , нагреть пробирку и наблюдать переход зеленой окраски хромита в желтый цвет хромата.



#### 20.2.4. Окислительные свойства дихроматов

В три пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и такой же объем раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  (1:1). В первую прилить 4-5 капель свежеприготовленного раствора соли железа (II), во вторую – свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , в третью – свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$ . Наблюдать во всех пробирках изменение окраски раствора из оранжевой в зеленую. Составить уравнение реакции, имея в виду, что окислитель – дихромат калия, а ионы  $Fe^{2+}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  – восстановители.

#### 20.2.5. Окисление ионов $Mn^{2+}$ в ионы $MnO_4^-$

Внести в пробирку немного диоксида свинца и добавить туда же несколько капель концентрированной  $HNO_3$  и одну каплю раствора  $MnSO_4$ . Нагреть раствор и наблюдать появление ионов  $MnO_4^-$ .



Уравнять, объяснить роль соединения марганца (II).

#### 20.2.6. Окисление ионами $MnO_4^-$ в кислом, нейтральном и щелочном растворах

Налить в три пробирки по 5-7 капель раствора перманганата калия  $KMnO_4$ . В первую добавить 5-7 капель раствора  $H_2SO_4$  (1:1), во вторую – 5-7 капель дистиллированной воды, в третью – 5-7 капель  $KOH$  (40%).

Во все три пробирки прибавлять по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$  до изменения окраски раствора.

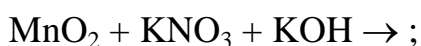
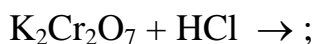
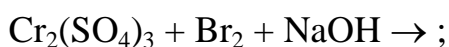
Составить уравнения реакций, имея в виду, что ионы  $SO_3^{2-}$  превращаются в ионы  $SO_4^{2-}$ . Какова роль  $KMnO_4$  ?

### 20.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 20.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Составить уравнения следующих реакций:



2. На окисление 100 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  пошло 20 мл 0,12 н раствора перманганата калия. Вычислить, сколько граммов железа содержалось в растворе.

3. Какой объем хлора (при 17 °С и 745 мм рт.ст.) выделится при взаимодействии соляной кислоты с 1 кг  $\text{MnO}_2$  ?

4. Сколько граммов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и сколько миллилитров 39%-го раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) следует взять, чтобы с помощью выделившегося хлора окислить 0,1 моль  $\text{FeCl}_2$  в  $\text{FeCl}_3$  ?

**21. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 20\***  
**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**ТЯЖЕЛЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Цель работы:* продолжить изучение свойств тяжелых металлов на примере элементов семейства железа, а также подгруппы меди и цинка.

**21.1. Краткие теоретические сведения**

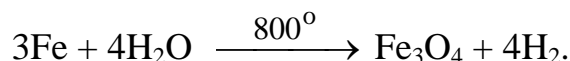
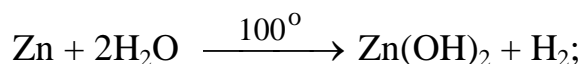
Физические константы металлов помещены в табл.12.

Таблица 12

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ}_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$T_{пл}, \text{ К}$	В природе мас. %
26	Fe	$\dots 3d^6 4s^2$	+2,+3,+6	762	-0,44	0,124	7,86	1812	4,0
29	Cu	$\dots 3d^{10} 4s^1$	+1, +2	745	+0,34	0,128	8,96	1356	$10^{-2}$
30	Zn	$\dots 4s^2$	+2	906	-0,76	0,137	7,13	692,4	$10^{-2}$

Общим свойством данных металлов является их инертность по отношению к кислороду при обычных условиях. При повышении температуры металлы сгорают, образуя оксиды:  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ . При повышении температуры металлы взаимодействуют с хлором, образуя соли:  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ . В расплаве железо проявляет большое сродство к углероду, сере, кремнию, фосфору; медь и цинк – к сере.

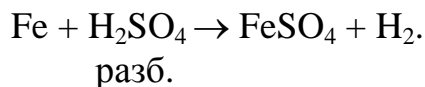
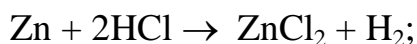
С водой при повышении температуры реагируют только железо и цинк:



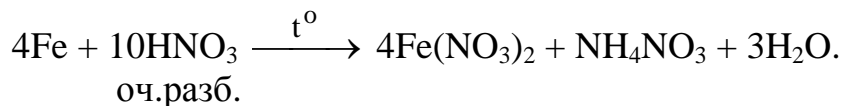
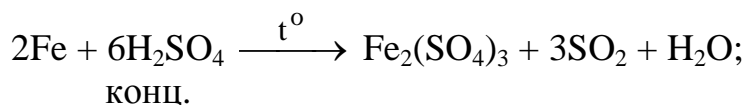
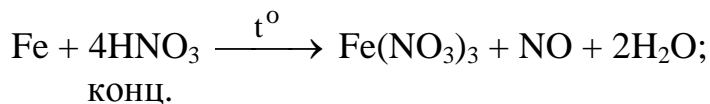
Если в воде содержатся растворенный кислород и диоксид углерода, медь окисляется:



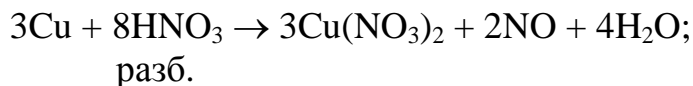
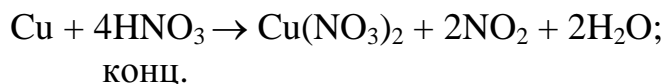
С кислотами типа соляной и разбавленной серной реагируют железо и цинк с выделением водорода:



В  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) железо пассивируется в обычных условиях, но при нагревании растворяется:

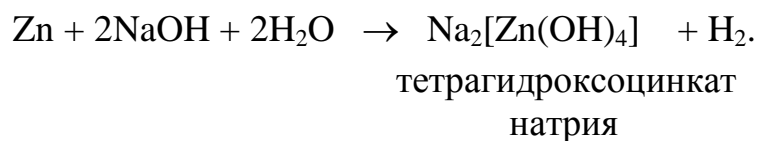


Медь растворяется при обычных условиях в азотной и серной концентрированной кислотах:

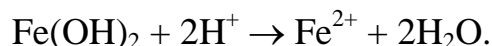
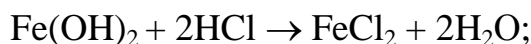


Реагируя с азотной и серной концентрированной кислотой, цинк восстанавливает азотную концентрированную кислоту до  $\text{NO}$ , разбавленную азотную – до  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ион  $\text{SO}_4^{2-}$  может быть восстановлен до  $\text{SO}_2$  (при обычной температуре), до  $\text{S}$  (при слабом нагревании) и до  $\text{H}_2\text{S}$  (при кипячении раствора).

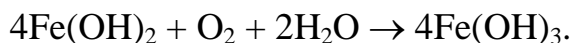
Цинк реагирует с водным раствором щелочи:



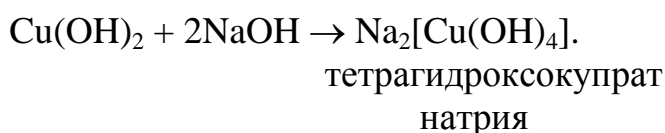
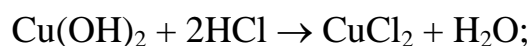
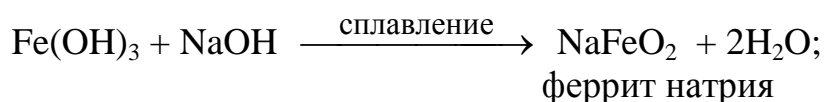
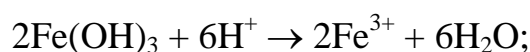
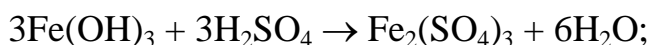
Соединения FeO и Fe(OH)<sub>2</sub> носят основной характер, растворяясь только в кислотах:



Гидроксид железа (II) легко окисляется кислородом воздуха:



Гидроксид железа (III) и гидроксид меди имеют слабо выраженный амфотерный характер:

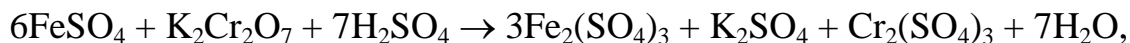


Гидроксид цинка одинаково хорошо растворяется как в кислотах, так и в щелочах.

Соли всех металлов подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



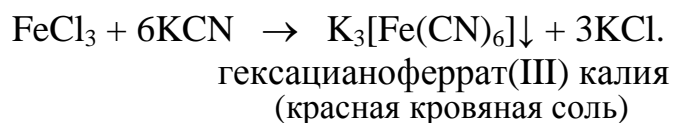
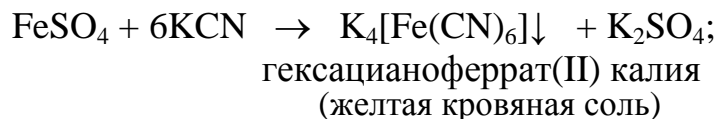
Соли железа и меди в минимальных степенях окисления могут быть восстановителями:



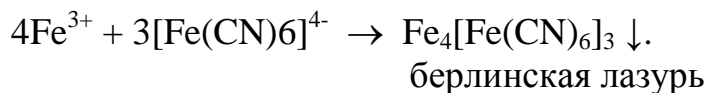
а в максимальных степенях окисления – окислителями:



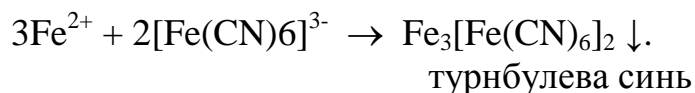
Ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> образуют устойчивые комплексы в растворах, содержащих избыток цианид-ионов:



Желтая кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ :



Красная кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{2+}$ :



Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  образуют устойчивые комплексы в средах с избытком аммиака  $\text{NH}_3$  и цианид-ионов:



## **21.2. Экспериментальная часть**

### **21.2.1. Приборы и реактивы**

Растворы солей:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ; растворы кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $\text{HCl}$  (1:1),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2 н); растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %); металлы: Fe, образец сплава меди.

### **21.2.2. Действие кислот на железо**

Поместить в 4 пробирки по несколько крупинок железа и добавить в первую разбавленной серной кислоты (1:1), во вторую – разбавленной соляной кислоты (1:1), в третью – разбавленной фосфорной кислоты (2 н), в четвертую – разбавленной азотной кислоты (1:1). В какой из пробирок наблюдается более быстрая реакция? Написать уравнения реакций.

### ***21.2.3. Получение гидроксида железа (II)***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли железа (II) и добавить равный объем раствора щелочи NaOH (2 н). Наблюдать выпадение осадка. Написать уравнение реакций.

### ***21.2.4. Окисление гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III)***

Гидроксид железа (II), полученный в п.21.2.3, слегка нагреть. Изменилась ли окраска в пробирке? Объяснить происшедшие изменения, написать уравнение реакции.

### ***21.2.5. Комплексные соединения железа***

а) Получение берлинской лазури

К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель дистиллированной воды и каплю раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

б) Получение турнбулевой сини

В пробирке растворить несколько кристалликов сульфата железа (II) и добавить 1-2 капли раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Составить уравнения реакций. Проверить, как действует раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$  на ионы  $Fe^{3+}$ .

### ***21.2.6. Получение и свойства дигидроксида меди***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли меди  $CuSO_4$  и добавить такой же объем раствора щелочи. Нагреть содержимое пробирки. Сделать вывод о термической устойчивости дигидроксида меди. Написать уравнения реакций.

### ***21.2.7. Обнаружение меди в сплавах***

Очистить поверхность металлического образца наждаком, промыть водой, обсушить фильтровальной бумагой и нанести на образец 1 каплю

концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Через минуту нанести на то же место несколько капель водного раствора аммиака. Синяя окраска раствора указывает на присутствие меди в сплавах. Составить уравнения проделанных реакций.

### ***21.2.8. Свойства гидроксида цинка***

Налить в пробирку 1-2 мл раствора соли цинка  $\text{ZnSO}_4$  и по каплям добавить раствор  $\text{NaOH}$  (2 н). Полученный осадок гидроксида цинка распределить в две пробирки. В одну из них добавить избыток раствора щелочи  $\text{NaOH}$  (40 %), в другую – избыток раствора кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***21.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***21.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

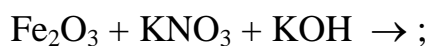
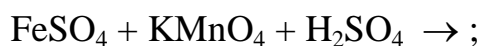
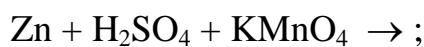
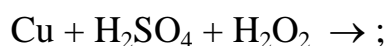
1. Составить схемы электролиза растворов  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  на угольных электродах, электролиз растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$  на медном аноде. Каково практическое значение этих процессов?

2. Вычислить ЭДС и определить направление тока во внешней цепи для гальванических элементов:

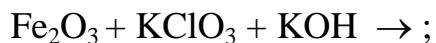
а)  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  (1 моль/л)// $\text{FeSO}_4$  (0,1 моль/л)/ $\text{Fe}$ ;

б)  $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 моль/л)// $\text{AgNO}_3$  (0,1 моль/л)/ $\text{Ag}$ .

3. Составить уравнения следующих реакций:







4. Какое количество технического цинка, содержащего 96 % Zn, и 27 %-го раствора HCl должны прореагировать для получения 1 т 45 %-го раствора хлорида цинка?

5. Какой объем 8 н раствора KOH способен прореагировать с 250 г оксида цинка, содержащего 18,6 % примесей, не растворяющихся в едких щелочах ?

## 22. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 21\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** получить представление о химической устойчивости металлов, используемых в качестве электротехнических материалов.

#### 22.1. Краткие теоретические сведения

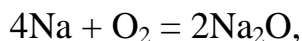
К электротехническим металлам относят медь, серебро, золото, щелочные металлы, алюминий, элементы семейства железа.

Важнейшими свойствами, обуславливающими применение данных металлов в электротехнике, в радиотехнике, в электронике, явились их высокая электропроводность или необычные магнитные свойства. Если принять электропроводность ртути условно за единицу, то электропроводность Ag – 59; Cu – 56,9; Au – 39; Al – 36; Fe – 9,8; Pb – 4,6; Ge – 0,001. Ценными для электротехники являются свойства фотоэлектронной эмиссии, характерные для щелочных металлов, и ферромагнитные свойства Fe, Co, Ni, Cr.

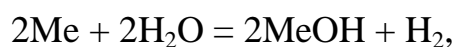
По химическим свойствам данные металлы очень различны: от самых активных и коррозионно-неустойчивых щелочных металлов до химически инертных (благородных и полублагородных) – серебра, золота, меди. Особенности химических свойств Fe, Co, Ni, Cu изложены в разд. 21, Al – в разд. 19.

### 22.1.1. Свойства металлов I группы главной подгруппы

Рассмотрим некоторые химические свойства щелочных металлов. На воздухе металлы хранить нельзя, так как они окисляются с образованием рыхлых оксидов:

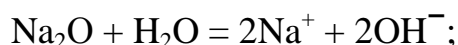


а при нагревании горят с образованием пероксидов:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ . Энергично взаимодействуют щелочные металлы и с другими неметаллами, образуя соли. Обладая высокими отрицательными электродными потенциалами, они бурно реагируют с водой:

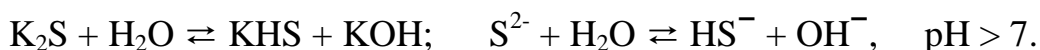


а с кислотами реагируют со взрывом.

Соединения щелочных металлов отличаются большей долей ионной связи, а поэтому оксиды и гидроксиды носят ярко выраженный основной характер (щелочной):

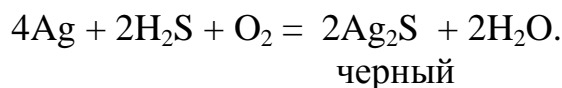


Соли щелочных металлов и слабых кислот подвержены гидролизу:

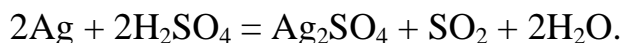


### 22.1.2. Свойства металлов I группы побочной подгруппы

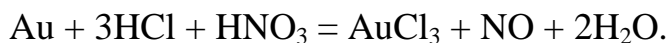
По химическим свойствам стоящие в одной группе со щелочными металлами, но в побочной подгруппе, элементы серебро и золото отличаются высокой устойчивостью на воздухе и в агрессивных средах. Серебро при длительном хранении может потемнеть на воздухе в присутствии сероводорода:



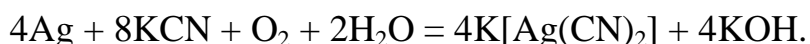
Растворителями серебра могут быть концентрированные азотная и серная кислоты:



Золото хорошо растворяется в «царской водке»:



В горнодобывающей промышленности серебро и золото извлекают из горных пород, где они находятся в виде микровкраплений, используя их способности растворяться в растворе цианида калия (метод Багратиона):



## ***22.2. Экспериментальная часть***

### ***22.2.1. Приборы и реактивы***

Спиртовка, фарфоровый тигель, щипцы тигельные, микрошпатель, натрий металлический, железо, алюминий,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), крахмальный клейстер, сухие соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{HNO}_3$  (конц.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (конц.),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 н),  $\text{HCl}$  (2 н),  $\text{HNO}_3$  (2 н),  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{KCNS}$  (0,01 н),  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KI}$ , соль Мора, лакмус, 3 %-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

### ***22.2.2. Получение пероксида натрия***

Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель. Тигель взять щипцами и нагреть, дать металлу полностью сгореть. Затем охладить полученное вещество и растворить в тигле в 10 каплях воды. Убедиться в образовании пероксида, для чего добавить в тигель по две капли раствора иодида калия и 2 н серной кислоты и одну каплю раствора крахмального клейстера. Какое вещество окрашивает раствор в синий цвет? Записать уравнения реакций. Как получить оксиды щелочных металлов?

### **22.2.3. Взаимодействие меди с кислотами**

Поместить в пробирку кусочек медной стружки и подействовать на нее 5-6 каплями разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдается ли изменение? Прибавить в пробирку 2-3 капли 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и слегка встряхнуть ее. Почему раствор окрашивается в голубой цвет? Налить в три пробирки по 5-6 капель кислот: конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{HNO}_3$  и разб.  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочки медной стружки. Первую пробирку осторожно нагреть. Что наблюдается в каждой пробирке? Написать уравнения реакций. *Опыт проводить в вытяжном шкафу!*

### **22.2.4. Получение комплексного соединения меди**

Налить в пробирку 5-6 капель раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака. Наблюдать образование и растворение осадка  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  вследствие образования комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Составить уравнения реакций.

### **22.2.5. Взаимодействие железа с кислотами**

Налить в четыре пробирки по 5 капель кислот: 2 н  $\text{HCl}$ , 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ), 2 н  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочек железной стружки. Пробирку с концентрированной серной кислотой нагреть. Затем добавить во все растворы по капле 0,01 н раствора роданида калия. В каких пробирках образовались ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ?

Чем объясняется, что при взаимодействии железа с серной кислотой разной концентрации образуются ионы железа различной степени окисления? Записать уравнения реакций растворения железа в различных кислотах.

### ***22.2.6. Взаимодействие алюминия с кислотами и щелочами***

В четыре пробирки положить по кусочку металлического алюминия и добавить по 10-15 капель: в первую – 2 н раствора соляной кислоты, во вторую – 2 н раствора серной кислоты, в третью – концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и в четвертую – 2 н раствора NaOH.

Сравнить активность взаимодействия алюминия с соляной и серной кислотами на холоде. Подогреть пробирки с разбавленными кислотами. По запаху установить, какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с концентрированной серной кислотой на холоде. Осторожно нагреть пробирку. Наблюдать появление мути (выделение свободной серы). Написать уравнения соответствующих реакций.

### ***22.2.7. Гидролиз солей алюминия и натрия***

В пробирку с нейтральным раствором лакмуса (8-10 капель) добавить 1-2 капли раствора соли алюминия. Отметить изменение окраски лакмуса и написать молекулярное и ионное уравнения первой степени гидролиза. Почему гидролиз данной соли не идет до конца? Какие продукты получаются в результате реакции? Как можно уменьшить и усилить гидролиз этой соли?

Налить в три пробирки 6-7 капель дистиллированной воды. В каждую из них добавить такое же количество нейтрального раствора лакмуса. В одну пробирку внести 1 микрошпатель карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в другую – гидрокарбоната натрия NaHCO<sub>3</sub>. Третью пробирку оставить для сравнения.

Сравнить окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в третьей пробирке. Какая среда в растворе карбоната и гидрокарбоната натрия? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций.

### 22.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 22.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Написать электронные формулы атомов лития, цезия, кобальта, алюминия.

2. Написать примеры двух реакций, в которых атом калия является восстановителем. Могут ли атомы щелочных металлов быть окислителями?

3. В результате каких реакций можно получить гидроксид алюминия:

- а) из металлического алюминия;
- б) из корунда?

Написать соответствующие уравнения.

4. Какой из ионов –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  – является более сильным восстановителем? Привести примеры реакций, в которых проявляется это различие.

5. Как получить из металлического железа:

- а) соль железа (II);
- б) соль железа (III) ?

Написать уравнения реакций.

6. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей:  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

7. Как перевести соль железа (II) в соль железа (III)? Как осуществить обратный переход?

8. Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты:

- а)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- б)  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- в)  $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow$  .

1:1

## 23. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 22\*

### ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

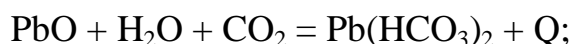
**Цель работы:** ознакомиться с важнейшими типами химических реакций.

#### 23.1. Краткие теоретические сведения

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

1. По изменению числа исходных и конечных веществ различают:

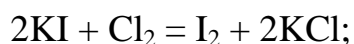
а) реакции соединения, в результате которых из нескольких веществ образуется одно новое вещество:



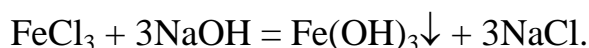
б) реакции разложения, в результате которых из одного вещества образуются несколько новых веществ:



в) реакции замещения, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы в молекулах сложных веществ:



г) реакции обмена, в результате которых молекулы двух веществ обмениваются своими частями:



2. По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делят на:

а) экзотермические – с выделением энергии (+Q);

б) эндотермические – с поглощением энергии (-Q).

3. По признаку обратимости выделяют:

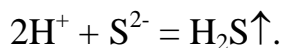
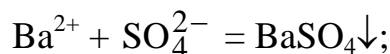
а) обратимые реакции – протекающие в двух взаимно противоположных направлениях:



---

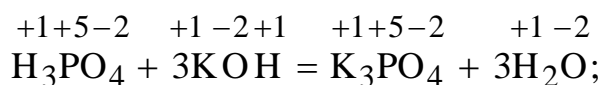
\* Лабораторные работы 22-38 предназначены для студентов металлургических специальностей

б) необратимые реакции – протекающие до полного превращения молекул исходных веществ в молекулы конечных продуктов. Признаки – выпадение осадка, выделение газа, образование слабого электролита:

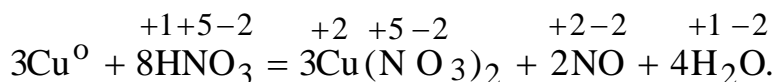


4. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, течение реакции происходит:

а) без изменения степени окисления:



б) с изменением степени окисления:



## 23.2. Экспериментальная часть

### 23.2.1. Приборы и реактивы

Технические весы с разновесами, горелка, ступка, штатив с пробирками, пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, стеклянная палочка; железо (опилки), железный гвоздь, сера (порошок), малахит, наждачная бумага, известковая вода, растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 23.2.2. Реакция соединения

На технохимических весах взвесить (с точностью до 0,1 г) 4 г серы и 7 г мелких железных опилок. Тщательно перемешать их в ступке. Полученную смесь всыпать в пробирку, укрепить пробирку вертикально в штативе и затем сильно подогреть в одном месте у дна. Как только смесь начнет раскаляться, горелку отставить. Написать уравнение реакции.



### **23.2.3. Реакция разложения**

Положить в пробирку немного зеленого порошка основного карбоната меди. Закрывать пробкой с газоотводной трубкой, укрепить горизонтально в штативе и опустить газоотводную трубку в известковую воду.

Как изменяется цвет порошка, прозрачность раствора известковой воды, какие изменения на стенках пробирки? Написать уравнения химических реакций.

### **23.2.4. Реакция обмена**

Налить в пробирку раствор хлористого бария и прибавить к нему раствор сульфата натрия. По какому признаку можно сделать вывод, что реакция обмена прошла? Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

### **23.2.5. Реакция замещения**

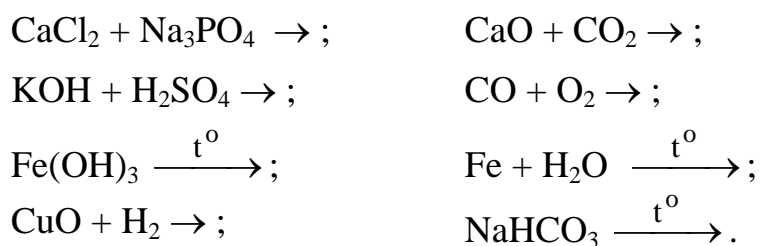
Налить в пробирку раствор медного купороса. Опустить очищенный железный гвоздь. Через некоторое время вынуть гвоздь и наблюдать изменения, происшедшие с ним. Составить уравнение.

## **23.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **23.4. Упражнения для самостоятельной работы**

Дописать уравнения реакций и определить тип реакции:



## 24. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 23\*

### РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

*Цель работы* – получить понятие о растворимости веществ в насыщенных и ненасыщенных растворах.

#### 24.1. Краткие теоретические сведения

Растворимость – это способность веществ растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости служит концентрация его насыщенного раствора. Растворимость выражают коэффициентом растворимости  $R$ , который показывает число граммов вещества, приходящихся на 100 г растворителя в насыщенном растворе при данной температуре. Например: растворимость поваренной соли при 20 °С составляет:

$$36 \text{ г на } 100 \text{ г воды} \rightarrow R_{\text{NaCl}}^{20^\circ \text{C}} = 36 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}.$$

Различают хорошо растворимые вещества ( $> 10$  г вещества в 100 г растворителя), малорастворимые ( $< 1$  г вещества на 100 г растворителя) и практически нерастворимые ( $< 0,01$  г вещества растворяется в 100 г растворителя). Обычно в полярных растворителях лучше растворяются вещества с ионным и ковалентным полярным типом связи.

Процесс растворения кристаллического вещества в жидком растворителе представляет собой два одновременно протекающих процесса.

I процесс. Разрушение кристаллической решетки. При этом разрушается связь между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе, что связано с затратой энергии ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ , т.е. происходит эндотермический процесс).

Энтальпия кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{реш}}$  – это изменение энергии системы в результате деления 1 моля кристаллического вещества на отдельные молекулы или ионы.

В результате первого процесса происходит разрушение кристалла и распределение молекул или ионов между молекулами растворителя.

II процесс. Взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворенного вещества. При таком взаимодействии образуются соединения, называемые сольватами, а в случае, когда растворителем является вода, – гидратами.

При гидратации (сольватации) возникают связи между частицами растворенного вещества и растворителя, сопровождающиеся выделением энергии, – экзотермический процесс. Энтальпией гидратации  $\Delta H_h$  называется изменение энтальпии системы в процессе растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве воды при стандартных условиях ( $\Delta H_h < 0$ ).

Энтальпия (теплота) растворения является суммой энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_h$$

Если  $\Delta H_h$  по абсолютной величине превосходит  $\Delta H_{\text{реш}}$ , то процесс растворения сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ), а если  $\Delta H_{\text{реш}}$  превосходит  $\Delta H_h$  по абсолютной величине, то процесс растворения эндотермический ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ).

Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы ( $\Delta S_{\text{раств}} > 0$ ), так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом увеличивается неупорядоченность системы.

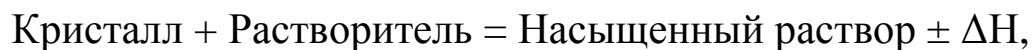
Возможность самопроизвольного протекания процесса растворения можно определить, вычислив изменение изобарного потенциала системы

$\Delta G_{\text{раств}}^0$  по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_{\text{раств}}^0 = \Delta H_{\text{раств}} - T \Delta S_{\text{раств}}$$

Если изменение изобарного потенциала системы отрицательно, то растворение протекает.

Растворимость веществ зависит от температуры. Растворение большинства солей сопровождается поглощением теплоты. Прилагая принцип Ле Шателье к равновесию:



приходим к выводу, что в тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, повышение температуры приводит к увеличению его растворимости. В случае же экзотермического процесса растворимость с ростом температуры понижается.

Зависимость между растворимостью веществ и температурой удобно изображать графически в виде кривых растворимости (рис.9)

Растворимость,  
г на 100 г воды

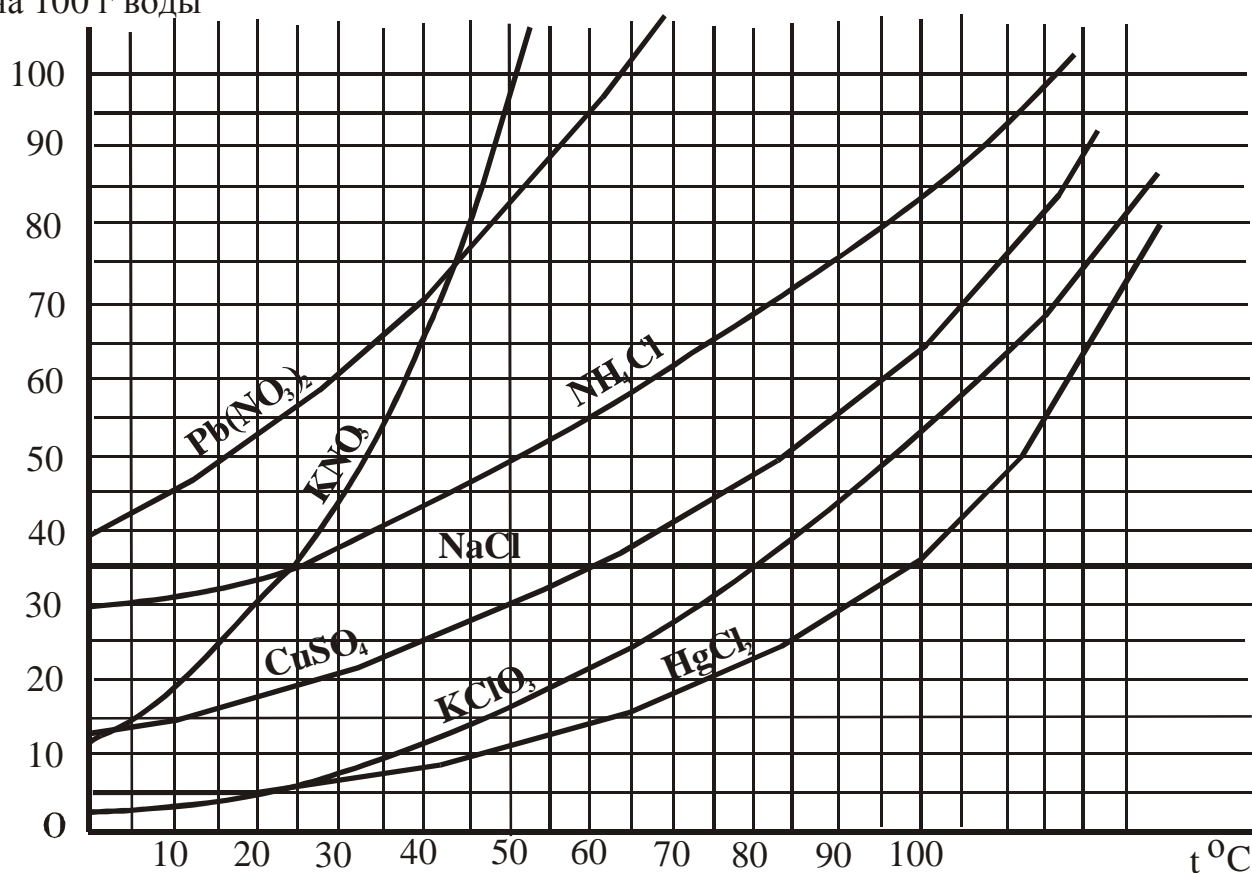


Рис.9. Кривые растворимости различных солей

Так как процесс растворения газа в жидкости сопровождается выделением тепла и уменьшением объема, то согласно принципу Ле Шателье растворимость газа в жидкости увеличивается при повышении давления и при понижении температуры.

Зависимость растворимости газа от давления выражается законом Генри – растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению:

$$X = K P,$$

где  $X$  – растворимость газа, мл в 1 мл жидкого растворителя;

$P$  – давление;

$K$  – коэффициент, характеризующий природу компонентов.

## ***24.2. Экспериментальная часть***

### ***24.2.1. Приборы и реактивы***

Электрические плитки, стаканы емкостью 150 мл, сухие пробирки, вата, порошкообразные  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , пипетки.

### ***24.2.2. Получение пересыщенного раствора***

а) Сухую пробирку до  $1/4$  ее объема наполнить кристаллами тиосульфата натрия, прибавить 1 каплю воды, содержимое пробирки осторожно нагревать до растворения всей соли, опуская пробирку в стакан с горячей водой. На стенках пробирки не должно быть кристалликов соли. Закрыть пробирку ватным тампоном и медленно охладить раствор до комнатной температуры.

б) Открыть пробирку и внести в раствор маленький кристаллик («затравку») той же соли: происходит кристаллизация соли из пересыщенного раствора. Отметить разогревание раствора при кристаллизации («проба рукой»).

### 24.2.3. Проведение аналогичного опыта с ацетатом натрия

(брать 2 капли воды)

Растворы с кристаллами слить в специальную склянку. Почему при выпадении из пересыщенного раствора твердой фазы выделяется тепло? Отметить в журнале сделанные наблюдения.

Построить кривую растворимости  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и определить растворимость при  $37^\circ\text{C}$ , пользуясь следующими данными:

Температура, $^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	60
Растворимость, г на 100 л воды	44,5	52,2	60,8	78,6	88,0	97,6

### 24.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 24.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Выразить в процентах концентрацию насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора хлорида натрия.
2. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Сколько граммов хлорида аммония выделится из раствора при охлаждении его до  $15^\circ\text{C}$ ?
3. Сколько литров воды потребуется для растворения 100 г сулемы  $\text{HgCl}_2$  при  $20^\circ\text{C}$ ?
4. Сколько граммов бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  выкристаллизуется из 70 г насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора, если его охладить до  $10^\circ\text{C}$ ?
5. При какой температуре растворимость нитрата свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и растворимость нитрата калия одинаковы?
6. При какой температуре 20 %-й раствор сульфата меди будет насыщенным?

7. Определить, будет ли растворяться NaCl в стандартных условиях, если известно, что  $\Delta H_{\text{реш. NaCl}} = 774$  кДж/моль;

$$\Delta H_{\text{h NaCl}} = -774 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{раств. NaCl}} = 43,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

## 25. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 24\*

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

**Цель работы:** составить представление о свойствах коллоидных растворов и способах получения их.

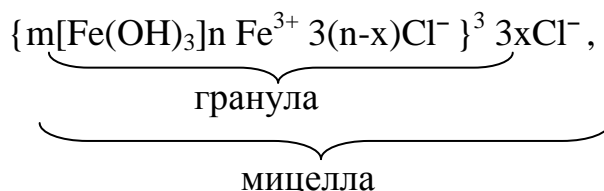
#### 25.1. Краткие теоретические сведения

Растворы представляют собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших частиц вещества, равномерно распределенных в другом веществе. Дисперсные системы отличаются между собой степенью дисперсности, то есть размерами распределенных частиц. В истинных растворах распределенными частицами являются молекулы и ионы растворенного вещества.

Коллоидные растворы представляют собой системы, в которых дисперсная фаза с частицами величиной от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см взвешена в дисперсионной среде.

По размерам частиц коллоидные растворы занимают среднее положение между грубыми взвесями и истинными растворами. Поэтому их можно получить либо дроблением крупных частиц (дисперсионные методы), либо конденсацией молекул в коллоидные частицы (конденсационные методы). Наименьшее количество коллоидного вещества, способное к самостоятельному существованию и определяющее все основные свойства коллоидной системы, называется мицеллой. В состав мицеллы входят: 1) ядро кристаллической структуры или аморфного строения; 2) двойной электрический

слой из сольватированных (гидратированных) ионов; 3) диффузная часть двойного слоя из противоионов. Ион, входящий в ядро частицы и определяющий его заряд, называется потенциалобразующим. Свободные ионы противоположного знака, окружающие заряженную частицу, называются противоионами. Например, мицеллу гидроксида железа (III) можно представить следующей схемой:



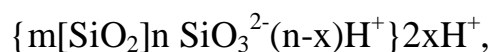
где  $m[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  – ядро мицеллы;

$\text{Fe}^{3+}$  – ионы, прочно адсорбированные на ядре (потенциалоопределяющие ионы);

$3(n-x)\text{Cl}^-$  – часть противоионов, входящих в адсорбционный слой;

$3x\text{Cl}^-$  – ионы, образующие внешний слой.

Мицелла кремниевой кислоты имеет строение:



где  $m \gg n$ .

По отношению коллоидных частиц к окружающей их дисперсионной среде коллоидные растворы делятся на лиофильные (для водных растворов – гидрофильные) и лиофобные (соответственно – гидрофобные). Характерным свойством веществ, образующих лиофильные коллоиды, является их способность поглощать данную жидкость при соприкосновении с ней – способность набухать с образованием геля (студня).

Леофобные коллоиды получаются из веществ, практически нерастворимых в данной жидкости, и представляют собой мельчайшую взвесь кристалликов вещества.

В коллоидных растворах частицы участвуют в броуновском движении, силы тяжести для них невелики и они могут находиться сколь угодно долго во взвешенном состоянии. Устойчивость, связанная с силой тяжести и размерами частиц, называется седиментационной. Седиментационно



устойчивы все коллоидные растворы, так как размер их частиц очень мал и силы тяжести невелики.

Коагуляция – укрупнение частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения. Коагуляция происходит под действием электролитов (иногда неэлектролитов), при изменении температуры, при механическом воздействии, облучении элементарными частицами и т.д. Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную и быструю коагуляцию, называется порогом коагуляции (она выражается в миллимолях на литр коллоидного раствора). Коагуляционная способность электролита связана с валентностью ионов (чем выше валентность, тем меньшая концентрация электролита соответствует порогу коагуляции). Коагулирующий ион должен иметь заряд, противоположный заряду частицы.

Коагуляция гидрофобных коллоидных растворов ведет к образованию рыхлого осадка, почти не включающего в себя окружающую жидкость, и обычно является необратимым процессом.

Коагуляция гидрофильных коллоидов приводит к выделению частиц, захватывающих большое количество окружающей жидкости, и образованию студней (гелей). Этот процесс обратим для лиофильных коллоидных растворов.

## ***25.2. Экспериментальная часть***

### ***25.2.1. Приборы и реактивы***

Стакан на 50 мл, стеклянная палочка, пипетка. Растворы: 0,1 н – NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>; насыщен. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; конц. HCl ( $\rho = 1,19$ ).

### ***25.2.2. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III)***

В стакан емкостью 50 мл налить 20 мл дистиллированной воды и нагреть воду до кипения, после чего нагревание прекратить. В прокипячен-

ную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно внести 30 капель раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагреть и кипятить в течение 1-2 мин. Отметить цвет образовавшегося золя гидроксида железа.

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза хлорида железа (III). Написать формулу мицеллы гидроксида железа (III). Каков знак заряда ее гранулы?

### **25.2.3. Коагуляция золя гидроксида железа (III) электролитами**

Налить в 3 пробирки по 1-3 мл полученного в предыдущем опыте гидрозоль железа (III). По каплям прибавить растворы:

- а) в первую пробирку – хлорида натрия 0,1 н;
- б) во вторую – сульфата натрия 0,1 н;
- в) в третью – гидрофосфата натрия 0,1 н.

Считать число капель до появления мути или осадка. Как влияет заряд коагулирующего иона на время, проходящее до начала коагуляции?

### **25.2.4. Взаимная коагуляция зольей**

Налить в пробирку до 2/3 ее объема сероводородной воды и внести в нее одну каплю раствора сульфата меди. Отметить цвет полученного коллоидного раствора сульфида меди. Написать уравнение реакции образования сульфида меди. Составить формулу мицеллы сульфида меди, учитывая, что на поверхности коллоидной частицы адсорбируются ионы  $\text{HS}^-$ , получающиеся в результате диссоциации сероводорода:



Половину полученного коллоидного раствора сульфида меди отлить в другую пробирку и добавить такой же объем коллоидного раствора гидроксида железа (III), полученного в опыте п.25.2.2. Почему произошла коагуляция?

### ***25.2.5. Получение геля кремниевой кислоты из золя***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) внести 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный золь кремниевой кислоты нагреть слабым пламенем горелки до перехода в гель. Какое значение имеет нагревание? Коагуляция каких коллоидов приводит к образованию гелей?

### ***25.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***25.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какими способами можно отличить коллоидный раствор от истинного?
2. Коллоидный раствор иодида серебра был получен добавлением 1 мл 0,001 н раствора иодида калия к 1,2 мл раствора нитрата серебра той же концентрации. Написать уравнение реакции образования иодида серебра и формулу его мицеллы. Какие ионы будет адсорбировать коллоидная частица иодида серебра в том случае, если при получении коллоидного раствора в избытке окажется иодид калия?
3. Составить формулу мицеллы сульфида кадмия, полученной в избытке H<sub>2</sub>S.
4. Составить формулу мицеллы сульфида меди, полученной в избытке H<sub>2</sub>S.
5. К золю гидроксида железа (III) добавлены в отдельных сосудах одинаковые объемы 0,1 М растворов KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В каком случае коагуляция наступила раньше? Почему?

6. Составить формулу мицеллы хлорида серебра, полученную в избытке NaCl.

## 26. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 25\*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения жесткости воды.

#### 26.1. Краткие теоретические сведения [1, с.616-619]

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется жесткой водой.

Жесткость подразделяется на карбонатную и некарбонатную. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ; вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . При длительном кипячении воды карбонатная жесткость устраняется, поэтому она называется временной:



Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, остающаяся после такого кипячения, называется постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ .

Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды:

$$Ж_{\text{В}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

где  $Ж_{\text{В}}$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

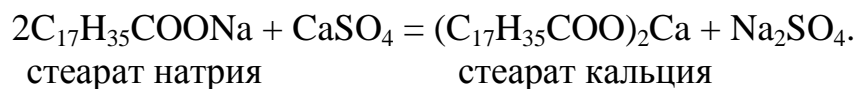
$[\text{Ca}^{2+}]$  – концентрация ионов кальция, мг/л;

$[\text{Mg}^{2+}]$  – концентрация ионов магния, мг/л.

Вода с жесткостью менее 4 мэкв/л называется мягкой, от 4 до 8 мэкв/л – средней и от 8 до 12 мэкв/л – жесткой.

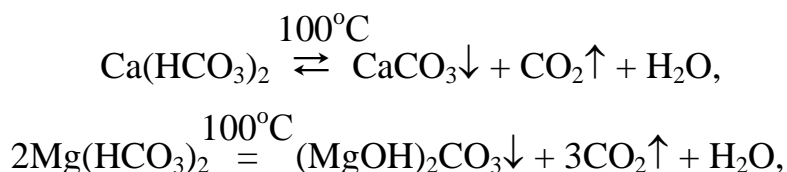
Присутствие в воде значительного количества солей кальция или магния делает воду непригодной для многих технических целей.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли пальмитиновой и стеариновой кислот переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:



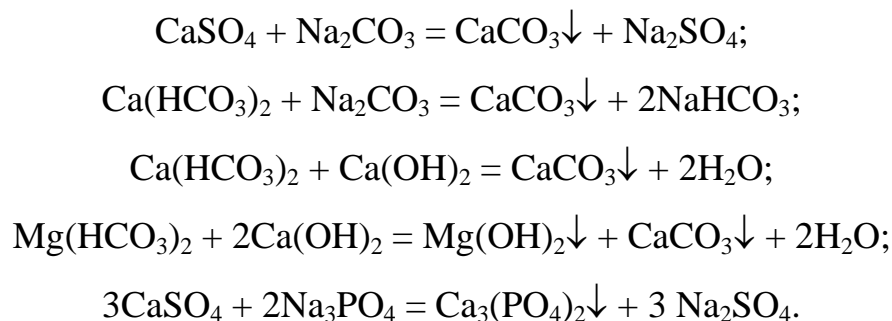
Удаление солей  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  называется водоумягчением.

Для устранения жесткости применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путем – введением в воду соответствующих реагентов. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в  $CaCO_3$  и  $(MgOH)_2CO_3$ :



в результате чего устраняется только карбонатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой (иногда фосфатом натрия, бурой):



Один из наиболее современных способов устранения жесткости воды основан на применении ионитов – веществ, содержащих в своем составе подвижные ионы, способные обмениваться на ионы внешней среды. Иони-

ты делятся на две группы. Одни из них обменивают свои катионы на катионы среды и называются катионитами, другие обменивают анионы и называются анионитами.

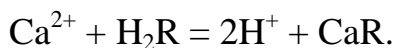
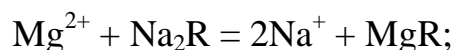
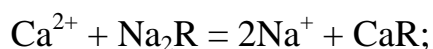
Состав катионитов условно можно выразить общей формулой:



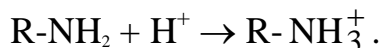
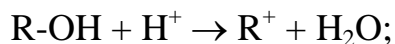
где  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  – подвижные катионы;

$\text{R}^{2-}$  – частица, несущая отрицательный заряд.

Если пропускать воду через слой катионита, то ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  будут обмениваться на ионы кальция и магния. Схематически эти процессы выражаются уравнениями:



Жесткость воды при этом устраняется. Чтобы удалить из воды накопившиеся ионы водорода, изменяющие pH раствора, воду пропускают через аниониты R-OH или R-NH<sub>2</sub>, содержащие одну из основных групп:



## ***26.2. Экспериментальная часть***

### ***26.2.1. Приборы и реактивы***

Электроплиты, бюретки емкостью 25 мл, мерные колбы емкостью 100 мл, конические колбы емкостью 250 мл, воронки для бюреток, индикатор метиловый оранжевый, 0,1 н раствор соляной кислоты, щелочная смесь (составляется из одинаковых объемов 0,1 н растворов NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### ***26.2.2. Определение временной жесткости***

Способ основан на реакции между соляной кислотой и гидрокарбонатами:



При титровании кислотой добавленный в воду индикатор метиловый оранжевый изменит окраску, как только в растворе появится очень небольшой избыток кислоты.

Отмерить с помощью мерного цилиндра в две колбы по 100 мл водопроводной воды и прибавить в каждую по 2-3 капли метилового оранжевого. Одна из колб будет служить контрольной. Во вторую колбу приливать из бюретки по каплям 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска из желтой превратится в оранжево-розовую (цвет сравнивать с цветом в контрольной колбе). Титрование повторяют 2-3 раза. Расхождение в объеме кислоты при титровании не должно превышать 0,05 мл. Для расчетов принимают средний результат.

Расчет временной жесткости воды производить по формуле

$$Ж_{\text{воды}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{воды}}},$$

где  $Ж_{\text{воды}}$  – временная жесткость воды, мэкв/л;

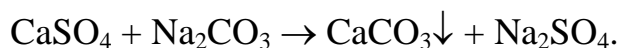
$N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты;

$V_{\text{HCl}}$  – объем раствора кислоты, мл;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, мл.

### **26.2.3. Определение общей жесткости воды**

Способ основан на осаждении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  раствором щелочной смеси, состоящей из NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Щелочную смесь берут в избытке. Непрореагировавшая часть смеси определяется титрованием соляной кислотой. Зная, сколько щелочной смеси ушло на титрование солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , вычисляют общую жесткость воды.

Отмерить мерным цилиндром в колбу 100 мл испытуемой воды и прибавить к ней 20 мл 0,1 н раствора щелочной смеси (10 мл 0,1 н NaOH и

10 мл 0,1 н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Кипятить раствор в течение 3 мин, дать ему остыть и охлажденный раствор профильтровать через складчатый фильтр. К фильтрату добавить 2-3 капли метилового оранжевого и титровать 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски в оранжево-розовую.

Вычислить общую жесткость воды:

$$Ж_0 = \frac{(N_{\text{щ}} V_{\text{щ}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) 1000}{V_{\text{воды}}},$$

где  $Ж_0$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

$N_{\text{щ}}$  – нормальная концентрация раствора щелочной смеси;

$V_{\text{щ}}$  – объем раствора щелочной смеси, мл;

$N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты;

$V_{\text{HCl}}$  – объем раствора кислоты, израсходованной на титрование, мл;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, мл.

Вычислить постоянную жесткость:

Жесткость постоянная = Жесткость общая – Жесткость карбонатная.

К какому типу жесткости относится исследованная вода?

### ***26.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***26.4. Задачи и вопросы для самостоятельной работы***

1. Что такое временная и постоянная жесткость? В каких единицах она измеряется?

1. Как устраняется карбонатная и постоянная жесткость воды?
2. Почему жесткая вода непригодна для многих технических целей?
3. Почему жесткая вода непригодна для многих технических целей?



4. Вычислить жесткость воды, зная, что для ее устранения пошло 265 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в расчете на 1 м<sup>3</sup> воды.

5. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна 1,785 мэкв/л. Определить массу  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в 1 л воды.

6. Жесткость воды 3,5 мэкв/л. Какое количество соды необходимо внести в 3 м<sup>3</sup> воды для устранения жесткости?

7. Рассчитать жесткость воды, в 4 л которой содержится 1,296 г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

## 27. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 26\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУПП ТИТАНА, ВАНАДИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Цель работы* – связать особенности строения атома, физические константы элементов побочных подгрупп IV и V групп с химическими свойствами соединений.

#### 27.1. Теоретическая часть

Титан, ванадий и их аналоги относятся к элементам d-семейства. Атомы имеют в наружном слое по 2 электрона, а заполнению подвергается предыдущий d -подуровень. Отсюда металлические свойства элементов.

Физические свойства элементов отражены в табл. 13.

Сравнение физических констант показывает, что металлические свойства в подгруппах d-металлов сверху вниз ослабевают, увеличивается устойчивость их в агрессивных средах.

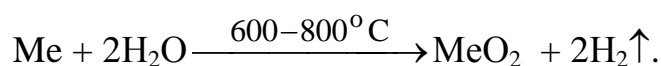
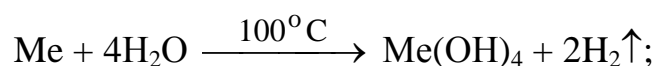
Общим для данных металлов является их способность покрываться на воздухе защитным оксидным слоем. Поэтому в обычных условиях металлы малоактивны. Нагревание и раздробление активизируют металлы. В этих условиях они реагируют с галогенами: азотом, серой, фосфором, углеродом,

кремнием. Ti, Zr, Hf способны поглощать значительные количества водорода. Присутствие гидридов в металлах (состав их MeH<sub>2</sub>) повышает хрупкость сплавов. Образование нитридов и карбидов в сплавах способствует повышению твердости и тугоплавкости.

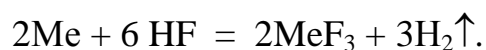
Таблица 13

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	R <sub>ат</sub> , нм	I, кДж/моль	E <sup>o</sup> Me/Me <sup>n+</sup> , В	ρ·10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Ti	+22	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	0,146	658	-1,63	4,505	1953	+2,+3,+4	0.6
Zr	+40	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	0,160	660	-1,43	6,45	2125	+2,+3,+4	0,025
Hf	+72	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	0,159	675	-1,57	13,1	2495	+4,+2,+3	3,2·10 <sup>-4</sup>
V	+23	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	0,134	650	-1,115	5,96	2190	+2,+3,+4,+5	15·10 <sup>-3</sup>
Nb	+41	4d <sup>1</sup> 5s <sup>1</sup>	0,145	664	-1,1	8,57	2731	+5	2·10 <sup>-3</sup>
Ta	+73	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	0,146	743	-	16,6	3273	+5	2·10 <sup>-4</sup>

Порошкообразные металлы подгруппы титана окисляются кипящей водой или водяными парами по схемам :

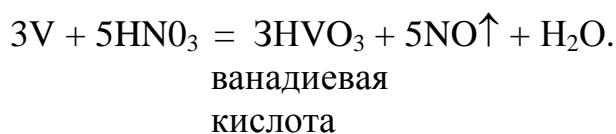
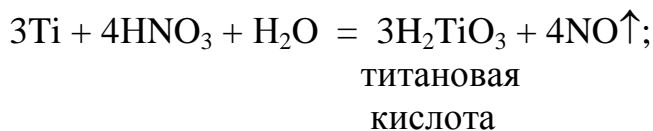


Одним из наиболее активных растворителей этих металлов является раствор плавиковой кислоты любой концентрации:

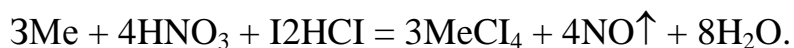


Растворы кислот соляной и разбавленной серной окисляют металлы подгруппы титана до степени окисления +3, а металлы подгруппы ванадия, благодаря поверхностной оксидной пленке, не реагируют ни с водой, ни с растворами кислот.

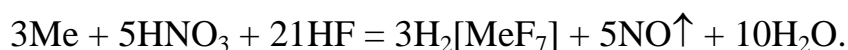
Азотная кислота способна окислять металлы и особенно активно при нагревании :



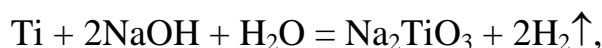
Металлы подгруппы титана способны растворяться в царской водке:



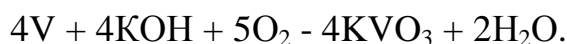
Лучшим растворителем для металлов обеих групп является смесь азотной и плавиковой кислот :



Со щелочами металлы реагируют либо при нагревании:



либо при сплавлении:

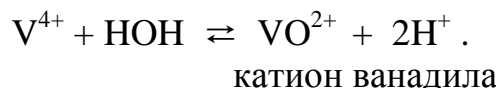
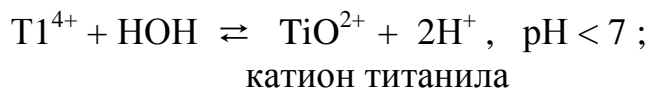
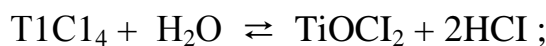


Характер оксидов зависит от степени окисления элемента (табл.14).

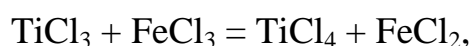
Таблица 14

Свойства	Оксиды	Гидроксиды	Соли
Основные	TiO, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Me(OH) <sub>2</sub> , Me(OH) <sub>3</sub>	MeX <sub>2</sub> , MeX <sub>3</sub>
Амфотерные	TiO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub>	Ti(OH) <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> титановая кислота  V(OH) <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> тетраванадиевая кислота	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – сульфат титана(IV) Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – титанат натрия (получается при сплавлении)  VOCl <sub>2</sub> – хлорид ванадила
Кислотные	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> VO <sub>3</sub> – метаванадиевая кислота  H <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> – ортованадиевая кислота	NaVO <sub>3</sub> } } ванадаты Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> }

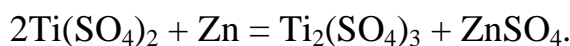
Соли подвергаются гидролизу :



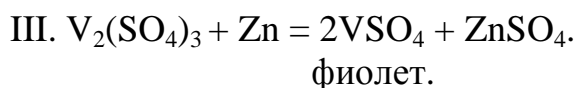
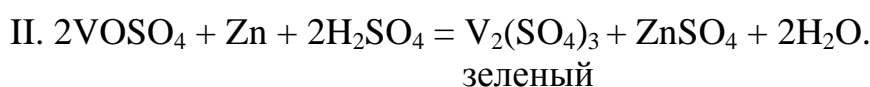
Окислительно-восстановительные свойства соединений также находятся в зависимости от степени окисления элемента. С низшей степенью окисления – восстановители :



а с высшей – окислители (в кислой среде) :



При этом ванадаты восстанавливаются постепенно



## 27.2. Экспериментальная часть

### 27.2.1. Реактивы

Растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4н),  $\text{HCl}$  (40 %),  $\text{NaOH}$  (4н),  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , кристаллический  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , синий лакмус, гранулированный цинк.

### 27.2.2. Получение гидроксида титана (IV) и исследование его свойств

В две пробирки внести по 3 капли раствора сульфата титана (IV) и по столько же 4 н раствора щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка гидроксида  $\text{Ti}$  (IV). Написать уравнение реакции его образования.

В одну пробирку прибавить 5-6 капель 4 н раствора серной кислоты, Наблюдать растворение осадка. Во вторую пробирку прибавить 5-6 капель 4 н раствора щелочи. Растворяется ли осадок в избытке щелочи ?

Сделать вывод, какие свойства  $Ti(OH)_4$  преобладают.

### ***27.2.3. Гидролиз сульфата титана***

Внести в пробирку 3-4 капли раствора сульфата титана (IV) и такой же объем дистиллированной воды. Кипятить раствор 2-3 мин и наблюдать выпадение белого осадка  $TiO(OH)_2$ .

Написать уравнения реакций гидролиза сульфата титана на холоде (по II ступени) и при нагревании (по IV ступени).

### ***27.2.4. Восстановление сульфата Ti (IV) цинком***

В пробирку с раствором сульфата титана (IV) внести кусочек цинка. Содержимое пробирки осторожно нагреть до окрашивания раствора в фиолетовый цвет, характерный для иона титана (III). Написать уравнение реакции.

### ***27.2.5. Получение и свойства оксида ванадия (У)***

Поместить небольшое количество ванадата аммония в фарфоровый тигель и сильно нагреть его до прекращения выделения аммиака. После охлаждения тигеля растворить полученный оксид в воде и проверить раствор на лакмус. Написать уравнения реакций.

### ***27.2.6. Окислительные свойства ванадатов***

К насыщенному раствору ванадата аммония (12-15 капель) добавить 4-5 капель концентрированной соляной кислоты (плотностью 1,19 г/мл ) и 2-3 кусочка цинка. Наблюдать последовательное изменение окраски раствора. При каждом появлении новой окраски перенести по 3 капли раствора в чистые пробирки. Отметить и объяснить изменение желтой окраски на зе-

леную, голубую и снова зеленую, затем – на фиолетовую окраску раствора. Написать уравнения реакций последовательного восстановления соединений ванадия.

### **27.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **27.4. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Составить уравнения следующих реакций :



2. Дописать и уравнивать следующие схемы реакций :



## **28. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 27\***

### **СВОЙСТВА ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

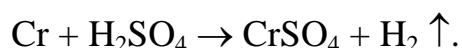
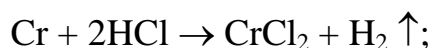
**Цель работы** – изучить химические свойства хрома, свойства его соединений. Познакомиться с применением металлов в технике.

#### **28.1. Краткие теоретические сведения**

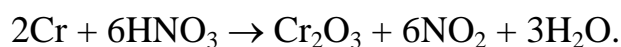
Хром, молибден, вольфрам – элементы VI группы побочной подгруппы периодической системы элементов. Физические свойства хрома, молибдена и вольфрама приведены в табл. 15.

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат, нм}$	$I, \frac{кДж}{моль}$	$E^o_{Me/Me^{n+}}, В$	$\rho \cdot 10^{-3}, \frac{кг}{м^3}$	$T_{пл}, К$	Степень окисления	В природе, мас. %
Cr	24	$\dots 3d^5 4s^1$	0,127	652	-0,74	7,2	2123	+2,+3,+6	$6 \cdot 10^{-3}$
Mo	42	$\dots 4d^5 5s^1$	0,139	688	-0,2	10,2	2894	+4, +6	$3 \cdot 10^{-4}$
W	74	$\dots 5d^4 6s^2$	0,140	770	-0,05	19,2	3663	+4, +6	$6 \cdot 10^{-4}$

При обычной температуре эти металлы не взаимодействуют с кислотами. Хром сохраняет пассивность в широком интервале температур за счет устойчивой оксидной пленки. При горении в кислороде порошкообразный хром образует оксиды :  $CrO$ ,  $Cr_2O_3$ . Молибден и вольфрам реагируют при температурах выше 773-873 К, образуя оксиды:  $MoO_2$ ,  $MoO_3$  и  $WO_2$ ,  $WO_3$ . Все металлы реагируют с фтором на холоде; с хлором – при нагревании, с бромом – только хром и молибден; с йодом – только хром. Молибден и вольфрам дают высшие гексагалиты ( $MoF_6$ ,  $WF_6$ ), хром таких соединений не образует. Хром поглощает водород, молибден и вольфрам поглощают водород при  $T > 1473$  К. С азотом хром, молибден и вольфрам при  $T > 1273$  К образуют нитриды состава  $Me_2N$ ,  $MeN$ . При высоких температурах с углеродом образуются разнообразные карбиды :  $Cr_4C$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoC$ ,  $W_2C$  и  $WC$ . При обычных условиях металлы не взаимодействуют с водой. Хром растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах, вытесняя водород:



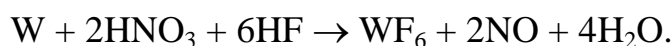
Азотная кислота пассивирует хром :



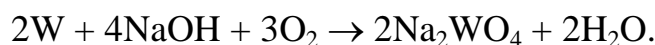
Молибден растворяется в  $HNO_3$  :



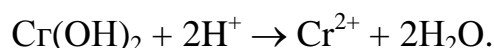
Вольфрам растворяется в азотной кислоте в присутствии плавиковой HF или соляной HCl кислот :



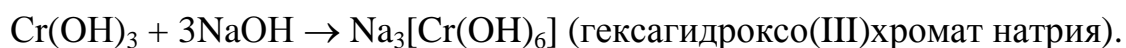
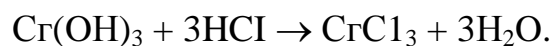
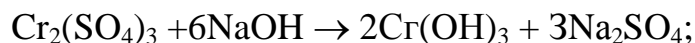
В присутствии окислителей вольфрам реагирует с расплавом щелочи:



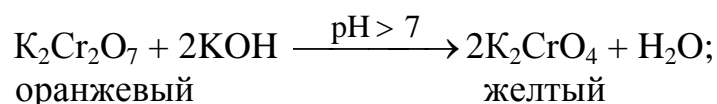
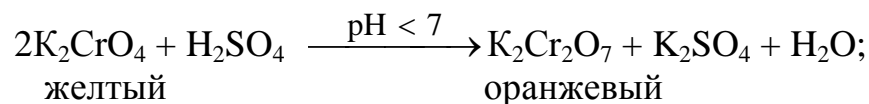
Химический характер гидроксидов хрома соответствует характеру оксидов : Cr(OH)<sub>2</sub> – основание, нерастворимое в воде, растворимое в кислотах:



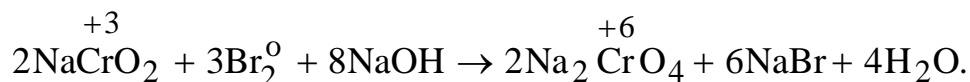
Свежеосаждённый Cr(OH)<sub>3</sub> обладает амфотерными свойствами :



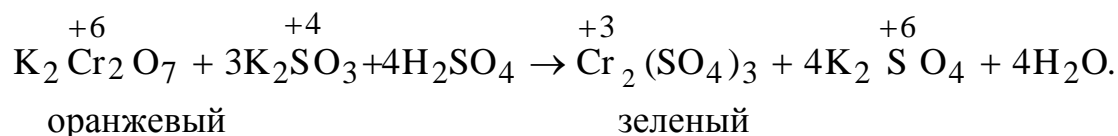
Оксиду CrO<sub>3</sub> соответствуют кислоты : хромовая H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (соли – хроматы), двухромовая – H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (соли – дихроматы). Хромовые кислоты существуют только в растворах. Хроматы легко переходят в дихроматы и наоборот при изменении pH раствора :



Под действием сильных окислителей соединения хрома (III) переходят в соединения хрома (VI):



Соединения хрома (VI) – окислители, особенно в кислой среде. Восстановление хрома (VI) идет до хрома (III). Например :





Нитриды вольфрама, молибдена и хрома – твердые вещества, используемые для упрочнения поверхности других металлов. Карбиды металлов – тугоплавкие, очень твердые вещества. Карбиды вольфрама почти не уступают по твердости алмазу. В современном машиностроении хром, молибден и вольфрам применяются для легирования сталей (нержавеющих, повышенной твердости, инструментальных, жаропрочных).

## **28.2. Экспериментальная часть**

### **28.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички. Растворы: 2 н  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2 н  $\text{NaOH}$ ; 2 н  $\text{HCl}$ ; 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 3 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Сухие вещества:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **28.2.2. Получение гидроксида хрома и определение его свойств**

В две пробирки поместить по 3-4 капли раствора сульфата хрома (III) и добавить по каплям 2 н раствор едкого натра. В первую пробирку добавить по каплям 2 н раствор соляной кислоты, во вторую – 2 н раствор щелочи  $\text{NaOH}$  до растворения осадка.

### **28.2.3. Восстановительные свойства солей хрома (III)**

К полученному в опыте п. 28.2.2 раствору  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$  добавить 1-2 капли щелочи и 3-5 капель 3 %-го раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагреть смесь до изменения окраски.

### **28.2.4. Переход хромата калия в дихромат**

В пробирку внести 3-4 капли раствора хромата калия и прибавить по каплям 2 н раствор серной кислоты.

### **28.2.5. Переход дихромата калия в хромат**

В пробирку внести 3-4 капли раствора дихромата калия и прибавить по каплям 2 н раствор щелочи до изменения окраски.

### 28.2.6. Окислительные свойства дихроматов

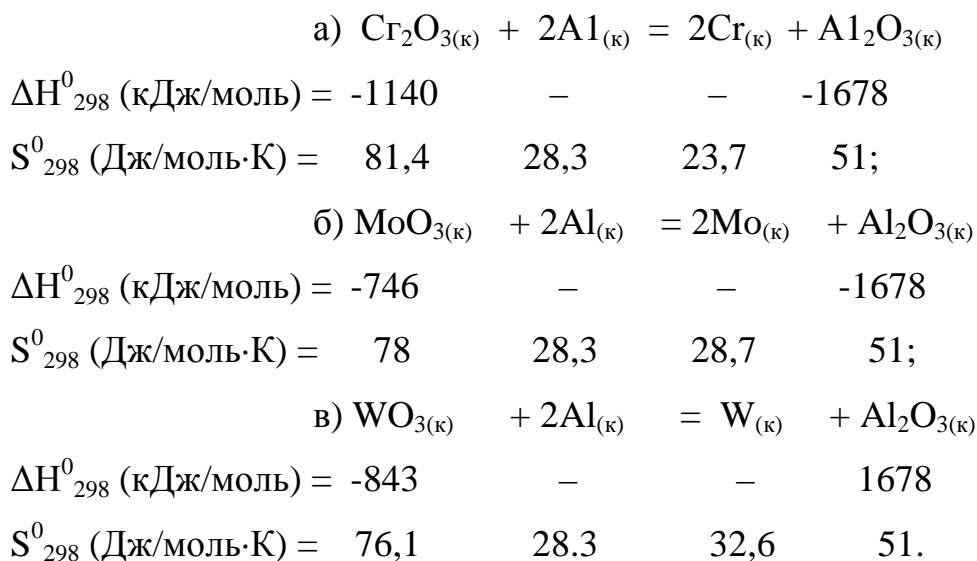
В три пробирки внести по 3-4 капли дихромата калия и такое же количество раствора серной кислоты (1:1). В первую пробирку добавить несколько кристалликов нитрита натрия, во вторую – сульфата железа (II), а в третью – сульфита натрия.

### 28.3. Содержание отчета

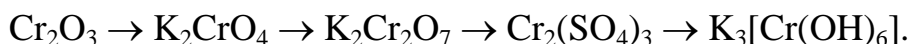
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 28.4. Упражнения и задачи для самостоятельной работы

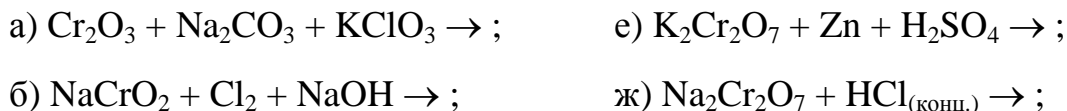
1. Рассчитать тепловые эффекты (при 298 К) реакций и оценить возможность их протекания :

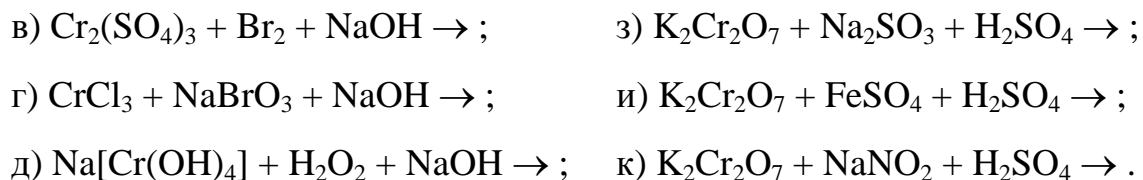


2. Осуществить превращения:



3. Составить уравнения следующих реакций:





## 29. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 28\*

### СВОЙСТВА МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить химические свойства марганца, свойства его соединений.

#### 29.1. Краткие теоретические сведения

Марганец, технеций, рений входят в побочную подгруппу VII группы периодической системы элементов. Физические свойства марганца, технеция и рения приведены в табл. 16.

Таблица 16

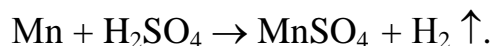
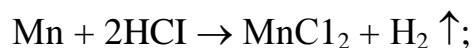
Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{\text{ат}}$ , нм	$I$ , кДж/моль	$E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{\text{пл}}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Mn	25	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	0,130	717	-1,17	7,2-7,3	1520	+2,+3,+4, +6, +7	8·10 <sup>-2</sup>
Tc	43	...4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	0,136	702	+0,4	11,5	2400	+4, +7	—
Re	75	...5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	0,137	769	+0,3	20,5	3448	+5, +7	9·10 <sup>-8</sup>

Порошкообразные марганец и рений сгорают в кислороде, образуя оксиды  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Компактные металлы пассивируются на воздухе. С галогенами марганец образует  $\text{MnF}_2$ ; рений с фтором –  $\text{ReF}_6$ ; с хлором –  $\text{ReCl}_5$ . Марганец и рений при повышении температуры растворяют водород. При повышении температуры  $> 1200^\circ\text{C}$  марганец и рений образуют нитри-

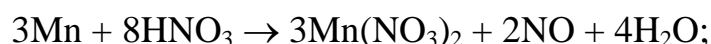
ды:  $\text{Mn}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{N}$ . С углеродом марганец реагирует в расплаве, образуя  $\text{Mn}_3\text{C}$ . Порошкообразный марганец вытесняет водород из воды:



Из раствора соляной и серной кислот марганец также вытесняет водород:



Марганец легко окисляется концентрированными азотной и серной кислотами:



Рений окисляется только азотной кислотой, образуя рениевую кислоту:

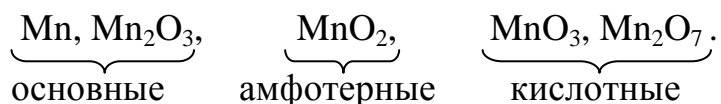


Со щелочами рений в присутствии окислителей образует соли:

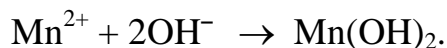


Технеций, как и рений, растворяется в концентрированной азотной кислоте, образуя технециевую кислоту  $\text{HTcO}_4$ .

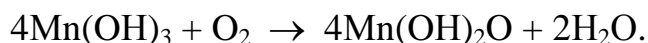
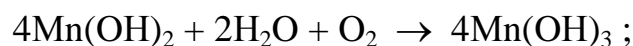
Марганец образует с кислородом соединения:



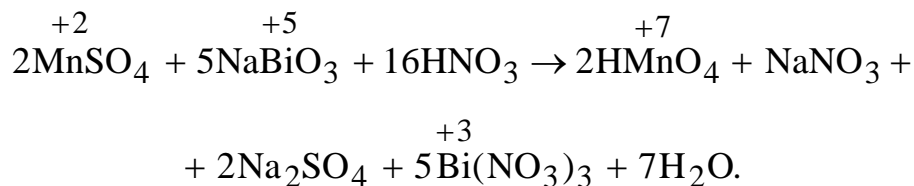
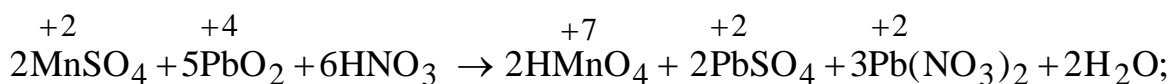
Свойства оксидов рения аналогичны,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  – кислотный. Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов. При взаимодействии солей марганца (II) со щелочами образуется гидроксид бело-розового цвета:



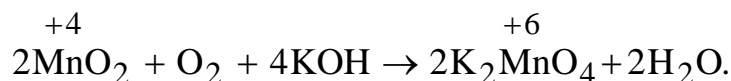
На воздухе этот гидроксид буреет, окисляясь до  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , а затем – до  $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{O}$ :



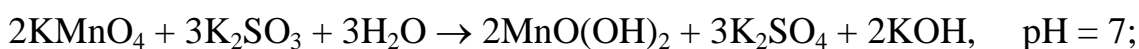
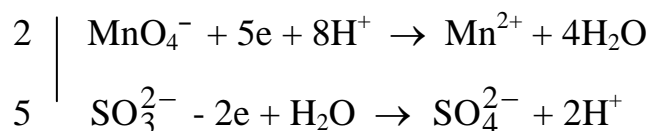
При действии сильных окислителей  $Mn^{2+}$  переходит в  $MnO_4^-$  :



$Mn(OH)_4$  амфотерен, образует при растворении в кислотах соли:  $MnCl_4$ ,  $Mn(SO_4)_2$ ; при растворении в щелочах дает соли марганцоватистой кислоты :  $K_4MnO_4$ ,  $Ca_2MnO_4$ . Манганиты можно получить при сплавлении  $MnO_2$  со щелочами. В присутствии окислителей получаем соли марганцоватой кислоты – манганаты:



Манганаты щелочных металлов растворимы в воде, ионы  $MnO_4^{2-}$  окрашивают растворы в темно-зеленый цвет. Марганцовая кислота  $HMnO_4$  – сильная кислота. Её соли – перманганаты – являются сильными окислителями:



При прокаливании соли марганцевой кислоты разлагаются :



Нитриды марганца  $Mn_3N_2$ ,  $Mn_2N$  – твердые, химически стойкие соединения, упрочняющие поверхность металла. Карбид марганца  $Mn_3C$  обладает высокой твердостью, что используется при легировании сталей. Основная масса марганца в виде ферромарганца (80-85% Mn, до 7 % C; 13-18% Fe) идет для получения сталей и чугунов.

## **29.2. Экспериментальная часть**

### **29.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички, шпатель. Растворы : 2 н  $\text{MnSO}_4$ , 2 н  $\text{NaOH}$ , 2 н  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}$ конц. ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ). Сухие вещества :  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **29.2.2. Гидроксид марганца (II) и его свойства**

В две пробирки внести по 2-3 капли раствора сульфата марганца и по 2-3 капли 2 н раствора щелочи  $\text{NaOH}$ . Первую пробирку оставить на воздухе, во вторую прилить 5-6 капель 2 н раствора соляной кислоты  $\text{HCl}$ .

### **29.2.3. Окисление соли марганца (II) висмутатом натрия**

Поместить в пробирку одну каплю раствора сернокислого марганца и 5-6 капель 2 н раствора азотной кислоты. Добавить шпателем немного висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ .

### **29.2.4. Окислительные свойства диоксида марганца**

В пробирку поместить немного диоксида марганца и 2-3 капли концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ).

### **29.2.5. Окислительные свойства перманганата калия**

В три пробирки внести по 3-4 капли раствора перманганата калия. В первую добавить 2 капли 2 н раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – 3-4 капли 2 н раствора щелочи. Во все три пробирки прибавить по несколько кристалликов сульфита натрия.

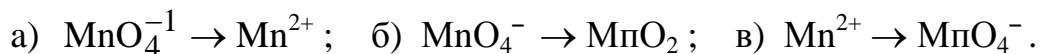
## **29.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

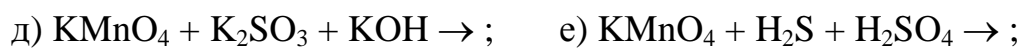
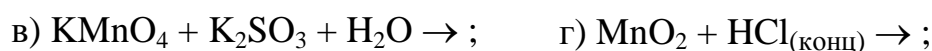
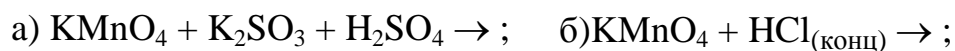
## 29.4. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Сколько граммов перманганата калия потребуется для окисления 7,60 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в нейтральном и кислом растворах ?

2. Написать молекулярные уравнения реакций, соответствующих переходу ионов :



3. Закончить уравнения реакций :



4. Как осуществить превращения :



## 30. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 29\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Цель работы* – изучить важнейшие свойства железа, кобальта, никеля – основных металлов современной индустрии, а также свойства их соединений.

#### 30.1. Краткие теоретические сведения

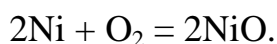
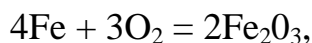
Физические свойства в значительной мере определяют химический характер элементов (табл.17).

Таблица 17

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат}$ , нм	$I$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , $\text{кг/м}^3$	$T_{пл}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Fe	26	$\dots 3d^6 4s^2$	0,126	762	-0,44	7,87	1812	+2, +3, +6	4,0
Co	27	$\dots 3d^7 4s^2$	0,125	758	-0,277	8,84	1765	+2, +3	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni	28	$\dots 3d^8 4s^2$	0,124	736	-0,25	8,91	1728	+2, +3	$2 \cdot 10^{-2}$

Наиболее характерной особенностью простых веществ данных металлов является их повышенная магнитная восприимчивость. В чистом виде все три металла пластичны; примеси сильно влияют на механические свойства.

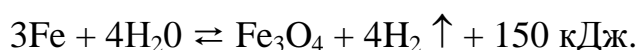
Химическая активность уменьшается от железа к никелю. В мелко раздробленном виде эти металлы самовоспламеняются на воздухе (пиррофорны), а в компактной массе устойчивы к кислороду воздуха. Загораются при нагревании :



Углерод при высоких температурах взаимодействует с Fe, Co, Ni, образуя карбиды состава  $\text{Me}_3\text{C}$ ,  $\text{Me}_2\text{C}$ . На основе  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит) готовят тугоплавкие стали с различными свойствами. Нитриды металлов получают косвенным путем. Азотированная сталь приобретает высокую коррозионную стойкость и твердость, сопротивление износу.

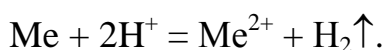
Продукты взаимодействия металлов семейства железа с серой и фосфором – сульфиды и фосфиды – оказывают вредное влияние на качество сплавов.

При высоких температурах железо взаимодействует с водяным паром по уравнению





Соляная, разбавленная серная кислоты растворяют Fe, Co, Ni с образованием солей металлов (II) :

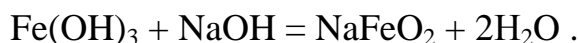


Концентрированные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) и  $\text{HNO}_3$  (60 %) в холодном состоянии пассивируют данные металлы. При разбавлении или нагревании металлы растворяются в кислотах до степени окисления +3. Продуктами восстановления  $\text{HNO}_3$  могут быть  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{NH}_3$  (с разбавлением понижается степень окисления), а  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

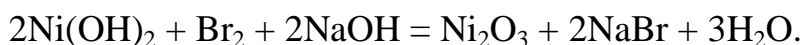
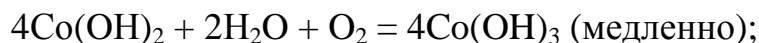
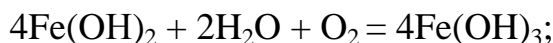
Со щелочами Fe, Co и Ni не реагируют.

Железо образует с кислородом несколько оксидов:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Аналогичны по составу оксиды Co и Ni. Все оксиды не растворимы в воде и щелочах. С кислотами они образуют соли.

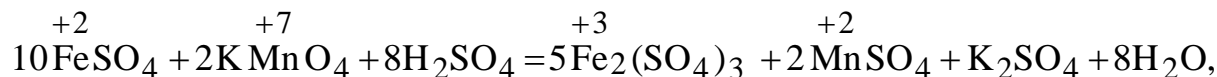
Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  и  $\text{Me}(\text{OH})_3$  растворяются в сильных кислотах, а  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – и в концентрированных горячих щелочах с образованием ферритов:



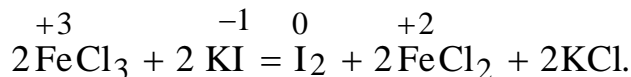
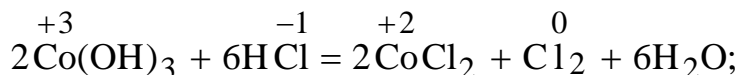
Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  неустойчивы в окислительных средах. В ряду  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$  устойчивость возрастает:



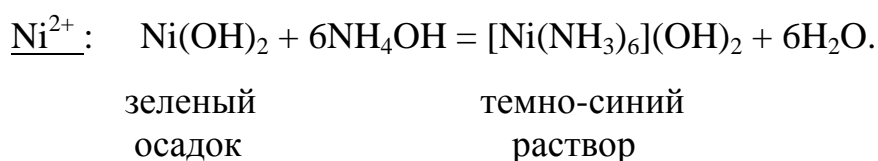
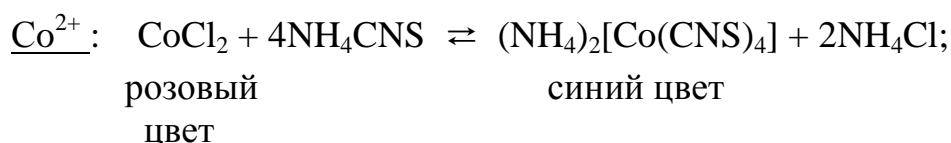
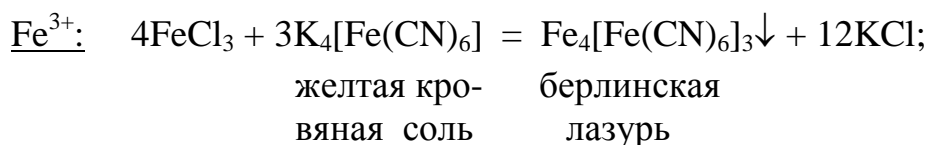
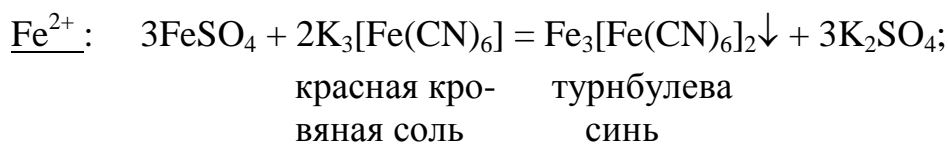
Соединения Me (II) проявляют восстановительные свойства:



а соединения Me (III) могут быть слабыми окислителями:



Качественные реакции на ионы :



## **30.2. Экспериментальная часть**

### **30.2.1. Реактивы**

2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>; конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; насыщ. и разб. раствор NH<sub>4</sub>CNS; растворы FeSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], KCl; изоамиловый спирт.

### **30.2.2. Взаимодействие железа с кислотами**

В три пробирки налить по 5 капель 2н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В четвертую пробирку поместить 3 капли концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$ ). В каждую пробирку поместить немного железных опилок; пробирку с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагреть. Затем в каждую пробирку прибавить по 1 капле роданида аммония или калия. Убедиться в том, что в соляной и разбавленной серной кислотах образуются ионы Fe (II), а в азотной и концентрированной серной кислотах – ионы Fe (III). Написать уравнения реакций.

### ***30.2.3. Получение гидроксидов Fe (II), Co (II), Ni (II)***

Налить в пробирки отдельно по 5-7 капель растворов солей Fe (II), Co (II), Ni (II) и подействовать на них раствором щелочи до выпадения осадков, а в пробирке с солью кобальта – до изменения выпавшего вначале синего цвета осадка основной соли кобальта  $\text{CoOHCl}$  в розовый  $\text{Co(OH)}_2$ . Пробирки сохранить для следующего опыта.

### ***30.2.4. Окисление дигидроксидов в тригидроксиды***

Полученные в предыдущем опыте осадки размешать стеклянной палочкой, слегка нагреть. Изменение наблюдается только в пробирке с  $\text{Fe(OH)}_2$ . В пробирки с  $\text{Co(OH)}_2$  и  $\text{Ni(OH)}_2$  прилить под тягой несколько капель бромной воды. Нагреть пробирку с  $\text{Ni(OH)}_2$ , наблюдать почернение осадка вследствие образования  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  черного цвета.

Написать уравнения реакций и сделать вывод об относительной легкости окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

### ***30.2.5. Восстановительные свойства $\text{Fe}^{2+}$***

Поместить в пробирку 5-6 капель раствора перманганата калия и 2 капли 2н раствора серной кислоты, затем 5-6 капель раствора  $\text{FeSO}_4$ . Обратить внимание на обесцвечивание раствора вследствие восстановления в кислой среде фиолетового  $\text{MnO}_4^-$  в практически бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом

### ***30.2.6. Окислительные свойства иона $\text{Fe}^{3+}$***

Налить в пробирку 3-4 капли раствора KI и подействовать на него раствором соли железа (III). Убедиться в образовании свободного иода с помощью крахмального клейстера. Написать уравнение реакции.

### **30.2.7. Комплексные соединения железа**

а) Получение берлинской лазури. К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель воды и каплю раствора гексацианоферрата (III) калия (желтой кровяной соли). Наблюдать появление осадка берлинской лазури. Исследовать отношение берлинской лазури к действию щелочи.

б) Получение турнбулевой сини. К раствору соли Мора прибавить 1-2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Образуется осадок турнбулевой сини. Проверить отношение осадка к действию щелочи. Написать уравнения реакций.

в) Получение роданида железа (III). К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавить каплю раствора роданида калия или аммония. Исследовать отношение роданида  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  к щелочам. Сравнить наблюдаемое явление с предыдущими случаями образования комплексов железа.

### **30.2.8. Комплексные соединения кобальта**

Налить в пробирку 2-3 капли розового раствора соли кобальта (II) и добавить несколько капель насыщенного раствора  $\text{KCNS}$ . Добавить в пробирку несколько капель амилового спирта и встряхнуть ее. Наблюдать появление синего кольца в верхнем слое раствора. Сделать вывод об устойчивости комплекса  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  в различных средах.

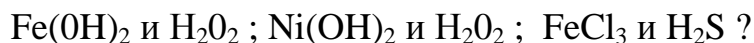
## **30.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

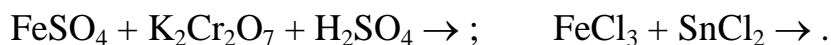
### 30.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Как можно из металлического железа получить : а) соль железа (II); б) соль железа (III)?

2. Могут ли существовать совместно :



3. Допisać уравнения реакций :



## 31. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 30\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ, ЦИНКА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами важнейших электротехнических металлов подгруппы меди, а также со свойствами цинка и его соединений.

#### 31.1. Краткие теоретические сведения

Элементы подгрупп меди и цинка являются последними d-металлами в своих периодах. Поэтому металлический характер их в значительной мере ослаблен. Они относятся либо к числу благородных (Ag, Au), либо к числу полублагородных (Cu, Hg) металлов. Об их сравнительной химической инертности свидетельствуют физические константы ( табл. 18).

По величинам радиусов и ионизационных потенциалов видно, что металлическая активность в подгруппах сверху вниз падает.

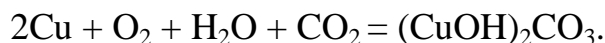
d-подуровень предыдущего слоя в подгруппе цинка стабилизируется, поэтому участие в химических связях принимают только s-электроны последнего слоя. Из особенностей физических свойств металлов следует от-

метить высокую ковкость, пластичность и электропроводность элементов подгруппы меди.

Таблица 18

Сим-вол элемента	За-ряд ядра	Элект-ронная формула	$R_{ат, нм}$	$I, \frac{кДж}{моль}$	$E^{\circ} \frac{Me}{Me^{n+}}, В$	$\rho \cdot 10^{-3}, \frac{кг}{м^3}$	$T_{пл}, К$	Степень окисления	В природе, мас.%
Cu	29	$\dots 3d^{10}4s^1$	0,128	745	0,34	8,96	1356	+1, +2	$10^{-2}$
Ag	47	$\dots 4d^{10}5s^1$	0,144	730	0,79	10,5	1234	+1, +2	$10^{-5}$
Au	79	$\dots 5d^{10}6s^1$	0,144	890	1,69	19,3	1336	+1, +3	$5 \cdot 10^{-7}$
Zn	30	$\dots 3d^{10}4s^2$	0,139	906	-0,76	7,13	693	+2	$10^{-2}$
Cd	48	$\dots 4d^{10}5s^2$	0,156	867	-0,4	8,65	594	+2	$10^{-5}$
Hg	80	$\dots 5d^{10}6s^2$	0,160	1006	0,85	13,6	234	+1, +2	$10^{-6}$

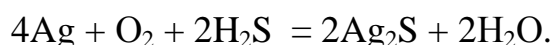
С кислородом на воздухе реагирует медь, покрываясь зеленым налетом основной соли :



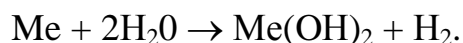
Цинк и кадмий покрываются защитным слоем оксидов ZnO и CdO, предохраняющим их от дальнейшего разрушения. При нагревании медь окисляется до CuO или Cu<sub>2</sub>O, а ртуть – до HgO. Оксиды серебра и золота получают косвенным путем :



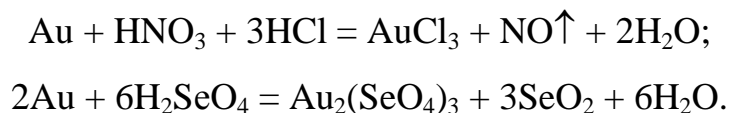
Серебро на воздухе тускнеет вследствие взаимодействия с сероводородом и кислородом с образованием черного сульфида серебра :



С водой реагируют только Zn и Cd, обладающие отрицательными электродными потенциалами, да и то при нагревании, при снятии оксидного слоя:



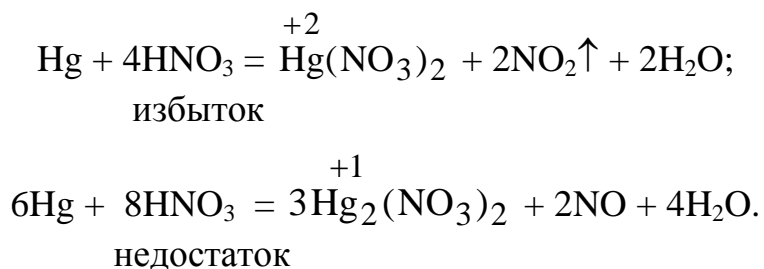
С кислотами, где окислитель – катион  $H^+$ , реагируют также только Zn и Cd. Остальные металлы растворяются в кислотах, в которых роль окислителя выполняет анион кислотного остатка. Золото растворяется только в царской водке и в селеновой кислоте:



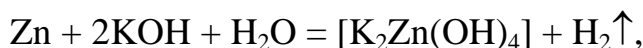
На способности меди, золота и серебра быстро растворяться в цианистых растворах основан метод извлечения этих металлов из руд :



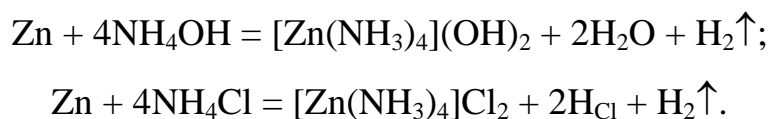
Для ртути лучшим растворителем является азотная кислота. В зависимости от количества кислоты могут получаться разные соли :



Только цинк легко растворяется в щелочах:



а также в растворе гидроксида аммония и насыщенного хлорида аммония:



Медь растворяется в аммиаке только в присутствии сильного окислителя:



Характеристика важнейших соединений элементов дана в табл.19.

Оксиды и гидроксиды		Соли
основные	амфотерные	
$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuOH}$	$\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ с преобладанием основных	$\text{CuCl}$ , $\text{CuCl}_2$ , $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4]$ , (купраты) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
$\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$ – основания нет		$\text{AgNO}_3$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
$\text{Au}_2\text{O} \rightarrow \text{AuOH}$		$\text{AuCl}$ , $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$
	$\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_3$ с преобладанием кислотных	$\text{AuCl}_3$ , $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ (аураты)
	$\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{ZnCl}_2$ , $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (цинкаты)
$\text{CdO} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$		$\text{CdSO}_4$ , $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$ (автокомплекс)
$\text{HgO} \rightarrow$ – основания нет, $\text{Hg}_2\text{O} \rightarrow$ – основания нет		$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{K}_2[\text{HgS}_2]$ , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

### ***31.2. Экспериментальная часть***

#### ***31.2.1. Реактивы***

2н растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ; конц. растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , 40 %-й раствор  $\text{NaOH}$ ; растворы солей  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 2н раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; металлический  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  и образец медного сплава.

#### ***31.2.2. Отношение меди к разбавленным и концентрированным кислотам***

В три пробирки поместить по кусочку меди и прибавить по 5-6 капель 2н растворов кислот соляной, серной, азотной. Прodelать аналогичный опыт с концентрированными кислотами без нагревания и при нагревании



(осторожно!). С какими кислотами взаимодействует медь? Как изменяется цвет раствора, какие ионы обуславливают эту окраску? Какие газы при этом выделяются?

### ***31.2.3. Получение и свойства гидроксида меди (II)***

В трех пробирках получить гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Для этого налить по 3-4 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и 2н раствора  $\text{NaOH}$ . В одну из пробирок прибавить 5-6 капель 2н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в другую – 40 %-го раствора щелочи. Что наблюдается? Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксида меди (II)?

Третью пробирку осторожно нагреть на пламени горелки. Почему изменился цвет осадка? Сделать вывод о термической устойчивости гидроксида меди (II).

### ***31.2.4. Получение аммиачного комплекса меди (II)***

В пробирку с раствором сульфата меди прибавлять по каплям 2 н раствор аммиака до полного растворения выпавшего вначале осадка основной соли  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ . Отметить последовательное изменение окраски. Какие ионы обуславливают данные цвета? Написать уравнения реакций образования основной соли и растворения ее с образованием комплексной соли, где  $\text{KЧ}_{\text{Cu}^{2+}} = 4$ . Написать уравнение диссоциации полученного комплексного соединения. Какое основание сильнее – гидроксид меди или комплексное основание меди? Ответ мотивировать.

### ***31.2.5. Обнаружение меди в сплавах***

Очистить поверхность металлического образца наждаком, промыть водой, обсушить фильтровальной бумагой и нанести на образец одну каплю

концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Через минуту нанести на то же место несколько капель водного раствора аммиака. Синяя окраска раствора указывает на присутствие меди в сплавах. Составить уравнения проделанных реакций.

### ***31.2.6. Растворение цинка в кислотах и щелочах***

Налить в две пробирки по 4-5 капель 2 н растворов серной и азотной кислот, а в третью - концентрированной серной кислоты. Во все пробирки внести по кусочку цинка и слегка нагреть. Наблюдать растворение цинка. Какие газы выделяются в каждом отдельном случае ?

Таким же способом проверить растворимость цинка в 2 н растворе соляной кислоты и в 2 н растворе щелочи.

### ***31.2.7. Получение гидроксидов цинка и кадмия и исследование их свойств***

Налить в две пробирки по 3-4 капли раствора соли цинка, в две другие – столько же раствора соли кадмия. В каждую пробирку добавлять по каплям 2 н раствор щелочи до появления белых студенистых осадков гидроксидов. Испытать отношение полученных оснований к кислотам и щелочам. Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксидов ?

### ***31.2.8. Сульфиды цинка, кадмия, ртути***

Налить в три пробирки отдельно по 5-6 капель раствора солей цинка, кадмия и ртути и подействовать на них несколькими каплями  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{S}$  (*под тягой !*). Отметить цвет осадков и написать уравнения реакций. Попытаться растворить осадки разбавленной соляной кислотой. Какой из осадков растворяется ?

### ***31.2.9. Комплексные соединения цинка, кадмия, ртути***

Налить в две пробирки отдельно по 5-6 капель раствора соли цинка и соли кадмия, в каждую добавить понемногу раствора гидроксида аммония

до образования осадков, а затем - до их растворения. Написать уравнения реакций образования аммиакатов цинка и кадмия. Координационное число Zn и Cd равно 4.

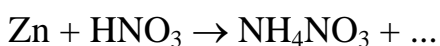
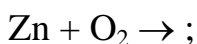
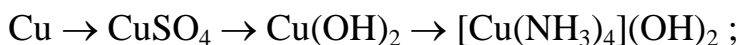
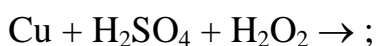
Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли ртути и добавить в нее по каплям раствор KI. Наблюдать сначала образование осадка, а затем его растворение с образованием комплексного иона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ .

### ***31.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***31.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить уравнения реакций:



2. Написать формулу комплексного цианида и аммиаката серебра, принимая координационное число серебра равным 2. Чем отличаются комплексные ионы серебра в этих двух соединениях ?

3. Какое основание – CuOH или Cu(OH)<sub>2</sub> – проявляет более основные свойства ?

## 32. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 31\*

### СВОЙСТВА УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ, ОЛОВА, СВИНЦА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить некоторые свойства простых веществ и соединений элементов главной подгруппы IV группы периодической системы Д.И. Менделеева.

#### 32.1. Краткие теоретические сведения

К главной подгруппе IV группы относятся типичные элементы: углерод, кремний, а также германий, олово, свинец.

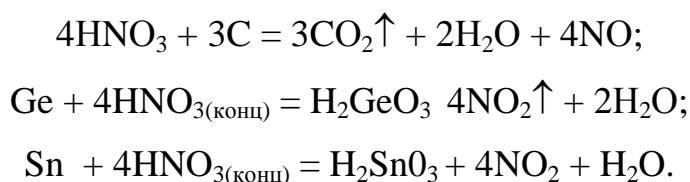
В подгруппе с ростом порядкового номера увеличивается атомный радиус, неметаллические свойства ослабевают, а металлические – усиливаются: углерод и кремний – неметаллы; германий, олово и свинец – металлы.

Физические свойства элементов приведены в табл. 20.

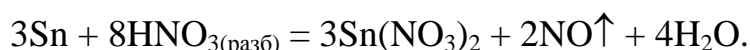
Таблица 20

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	Степень окисления	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , К	T <sub>кип</sub> , К	R <sub>ат</sub> , нм			I, кДж/моль	ЭО	Электродный потенциал, В	В природе, мас. %
							A <sup>0</sup>	A <sup>+2</sup>	A <sup>+4</sup>				
C	6	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	3,51	-	-	0,077	-	0,02	1087	2,55	-	0,14
Si	14	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	2,33	1685	2753	0,117	-	0,039	786	1,9	-	27,6
Ge	32	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	5,32	1210	3125	0,122	0,065	0,04	760	2,0	+0,05	10 <sup>-4</sup>
Sn	50	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	+2,+4	7,2	505	2473	0,158	0,102	0,06	707	1,8	-0,14	4·10 <sup>-3</sup>
Pb	82	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	+2,+4	11,34	600	2013	0,175	0,126	0,07	719	1,8	-0,126	10 <sup>-4</sup>

Различия в химической природе простых веществ отчетливо проявляются в их отношении к азотной кислоте. При окислении азотной кислотой углерод переходит в  $\text{CO}_2$ , германий – в германиевую кислоту, а олово – в оловянную кислоту:



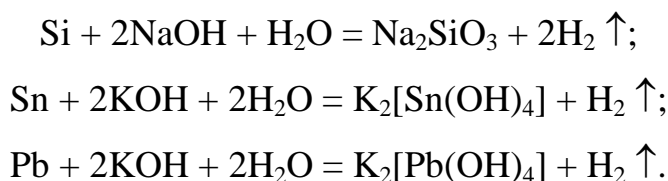
В разбавленной азотной кислоте олово ведет себя как металл, переходя в нитрат олова (II):



Свинец по отношению к  $\text{HNO}_3$  любой концентрации выступает как металл и образует в ней  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Кремний растворяется в смеси  $\text{HF}$  с  $\text{HNO}_3$ .

При нагревании кремний, олово и свинец взаимодействуют с водными растворами щелочей :

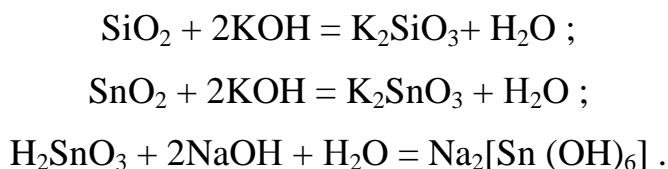


Германий растворяется в щелочах лишь в присутствии окислителей :

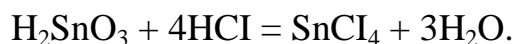
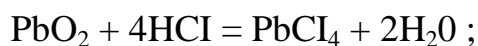


Элементы подгруппы образуют оксиды типа  $\text{RO}_2$  и  $\text{RO}$ , а водородные соединения – типа  $\text{RH}_4$ . Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидраты остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у германия, а основные – у свинца. От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений.

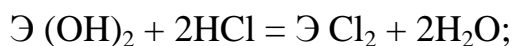
Кислотный характер оксидов и гидроксидов элементов подгруппы хорошо проявляется в их взаимодействии со щелочами :



Основной характер высших оксидов и гидратов элементов подгруппы подтверждается их взаимодействием с кислотами :

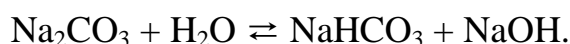


Степень окисления +2 наиболее характерна для свинца. Оксиды (II) углерода и кремния безразличны. Оксиды (II) и гидраты (II) германия, свинца и олова амфотерны. Они взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами :

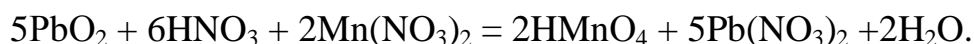


У производных  $\text{Pb}^{+2}$  преобладают основные, а у  $\text{Ge}^{+2}$  кислотные свойства.

Соли слабых угольной и кремниевой кислот в водных растворах подвергаются гидролизу. Например :



Соединения  $\text{Pb}^{+2}$  являются сильными окислителями :



Широко используемой качественной реакцией на соли угольной кислоты является их взаимодействие с сильными кислотами, в результате которого выделяется углекислый газ :



## **32.2. Экспериментальная часть**

### **32.2.1. Приборы и реактивы**

Тугоплавкие пробирки, горелки. Порошок древесного угля, оксид свинца (II) или (IV), ткань, гранулированный свинец и олово, кристаллические  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , 1н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1н раствор  $\text{NaOH}$ , раствор  $\text{HNO}_3$

1:1, конц.  $\text{HNO}_3$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40 %-й раствор  $\text{NaOH}$ , насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , раствор соли  $\text{Mn (II)}$ , раствор  $\text{SnCl}_4$ .

### ***32.2.2. Восстановительные свойства углерода***

Равные объемы порошков угля и оксида свинца смешать и поместить в тугоплавкую пробирку, закрепленную горизонтально в штативе. Пробирку хорошо прогреть и смесь прокалить. Закончить опыт, когда появится капелька расплавленного свинца. Объяснить наблюдаемое. Составить уравнение реакции.

### ***32.2.3. Гидролиз карбонатов и силикатов***

В три пробирки влить по 2 мл дистиллированной воды и по 2-3 капли раствора фенолфталеина. Затем ввести в первую пробирку несколько кристаллов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , во вторую – несколько кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ , а в третью – 5-6 капель раствора силиката натрия. Объяснить, почему окраска раствора различная. Составить уравнения реакций гидролиза взятых солей.

### ***32.2.4. Взаимодействие карбонатов и силикатов с растворами кислот***

В одну из четырех пробирок поместить  $\text{CaCO}_3$ , во вторую –  $\text{NaHCO}_3$ , в третью –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в четвертую – 5 мл концентрированного раствора силиката натрия. В каждую из первых трех пробирок добавить по 5-6 капель 1 н раствора  $\text{HCl}$ , а в четвертую – 3 мл 20 %-го раствора  $\text{HCl}$  и перемешать стеклянной палочкой.

Объяснить наблюдаемое явление. Составить уравнения соответствующих реакций.

### ***32.2.5. Огнестойкость ткани и целлюлозы, пропитанной силикатами***

Кусочек ткани (или фильтровальной бумаги) пропитать насыщенным раствором жидкого стекла. Продержав его в растворе 10-15 минут, сушить над пламенем горелки и, держа пинцетом, внести в пламя для испытания на огнестойкость. Для сравнения внести в пламя такой же кусочек этого материала без пропитки.

### ***32.2.6. Отношение олова и свинца к кислотам***

Испытать поведение олова и свинца в кислотах (HCl 1н, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1н, HNO<sub>3</sub> конц., HNO<sub>3</sub> раствор 1:1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц.) на холоде и при нагревании. Для каждого опыта использовать гранулу металла и по 1-2 мл раствора кислот.

### ***32.2.7. Отношение олова и свинца к растворам щелочей***

Испытать поведение олова и свинца в 40 %-м растворе NaOH на холоде и при нагревании, используя для опыта по 1-2 мл раствора щелочи и по 1-2 гранулам металла.

### ***32.2.8. Получение гидроксида олова (IV) и исследование его амфотерности***

К раствору SnCl<sub>4</sub> прилить раствор аммиака. Полученный осадок испытать по отношению к соляной кислоте и избытку щелочи NaOH. Объяснить наблюдаемое. Составить уравнения реакций.

### ***32.2.9. Окислительные свойства соединений свинца (IV)***

(Работать под вытяжкой !) В пробирку с крупинкой диоксида свинца прилить 2-3 капли концентрированной азотной кислоты и смесь прокипя-



тить. Затем прибавить в пробирку 2-3 капли раствора соединения Mn (II). Смесь еще раз прокипятить. Дать раствору отстояться и наблюдать красно-фиолетовую окраску раствора (ион  $\text{MnO}_4^-$ ). Составить уравнение реакции.

### 32.3. Содержание отчета

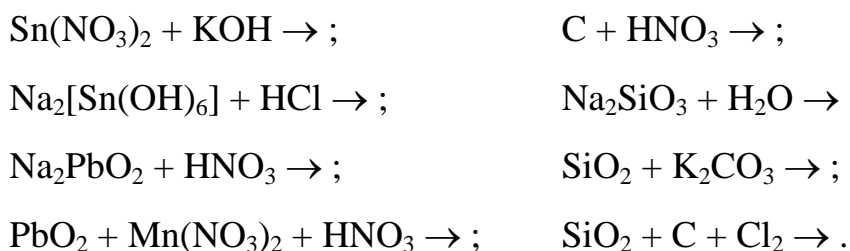
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 32.4. Упражнения и задачи

1. После прохождения  $1 \text{ м}^3$  воздуха через раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  образовалось 2,64 г  $\text{BaCO}_3$ . Вычислить процентное содержание  $\text{CO}_2$  в воздухе.

2. Чем объясняется устойчивость свинца по отношению к разбавленной и умеренно концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и неустойчивость по отношению к концентрированным ее растворам (более 80 %) ?

3. Закончить уравнения реакций :



4. Из 54 г кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо приготовить 10 %-й раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Сколько для этого надо воды ?

5. Чем объяснить способность молекулы CO выступать в качестве лиганда в комплексных соединениях ?

6. Как объяснить характер изменения устойчивой степени окисления в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb ?

### 33. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 32\*

#### СВОЙСТВА БОРА, АЛЮМИНИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить химические свойства бора, алюминия, свойства соединений бора и алюминия, ознакомиться с легкими конструкционными сплавами на основе алюминия.

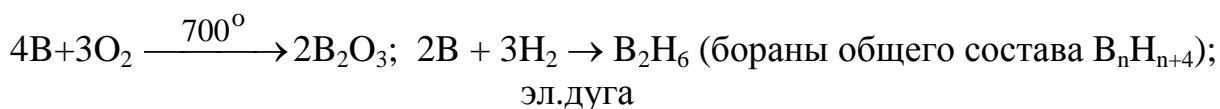
#### 33.1. Краткие теоретические сведения

Бор и алюминий – элементы главной подгруппы третьей группы периодической системы элементов. Физические свойства бора, алюминия и аналогов по подгруппе приведены в табл. 21.

Таблица 21

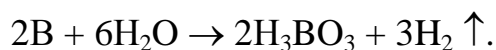
Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат}$ , нм	$I$ , кДж/моль	$E^0_{Me/Me^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
B	+5	...2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	0,097	808	-	1,73	2573	+3, -3	3·10 <sup>-4</sup>
Al	+13	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	0,143	577	-1,66	2,70	933	+3	8,8
Ga	+31	...4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	0,139	579	-0,52	5,90	302,8	+3	1,5·10 <sup>-3</sup>
In	+49	...5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	0,166	558	-0,34	7,31	429	+3	1·10 <sup>-5</sup>
Tl	+81	...6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	0,171	589	-0,33	11,68	577	+1, +3	3·10 <sup>-4</sup>

При обычных условиях бор очень инертен. При нагревании активность его возрастает и он взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и металлами :

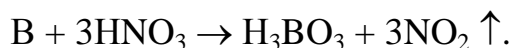




При температуре красного каления бор реагирует с водой :



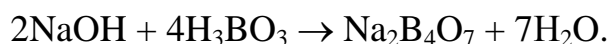
В разбавленных кислотах бор не растворяется. Азотная и серная (концентрированные) окисляют бор до борной кислоты :



Оксид бора обладает кислотными свойствами. При растворении в воде получаем слабую борную ортокислоту :

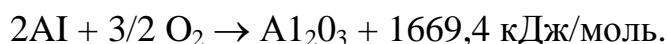


При обезвоживании борной кислоты, нагревая, получаем борную метакислоту  $\text{HBO}_2$ , тетраборную кислоту  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . При действии щелочей на борную ортокислоту получаем соли тетраборной кислоты:



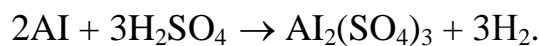
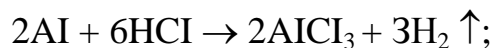
Карбид  $\text{B}_4\text{C}$  и нитрид бора  $\text{BN}$  обладают высокой температурой плавления и твердостью. Используются в качестве абразивных материалов. Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , используется при пайке и сварке металлов, в производстве эмалей, для изготовления лампового и оптического стекла. Добавление бора в сплавы придает им мелкозернистость, улучшает их механические свойства.

Алюминий очень активный металл, обладает большим сродством к кислороду. В результате окисления на его поверхности образуется оксидная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сплошная и беспористая, плотно сцепленная с металлом, чем и объясняется его высокая стойкость в атмосферных условиях, в морской воде. Порошкообразный алюминий при нагревании энергично сгорает на воздухе :

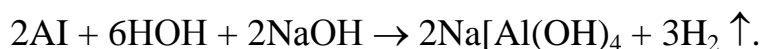


Алюминий, лишенный защитной пленки, энергично взаимодействует с водой, растворами соляной и серной кислот, вытесняя водород :

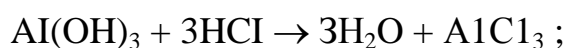
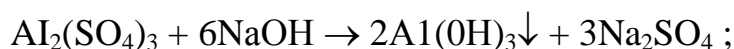




Оксид и гидроксид алюминия проявляют амфотерные свойства, поэтому алюминий хорошо растворяется в щелочах :



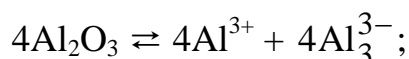
Гидроксид алюминия в воде практически не растворяется, но растворяется и в кислотах, и в щелочах :



Соли алюминия (кроме фосфатов, силикатов и некоторых других) хорошо растворимы в воде. В растворах они полностью или частично гидролизуются :

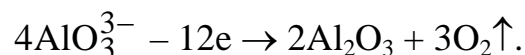
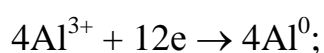


Получают алюминий при электролизе расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



на катоде (-)

на аноде (+)



Сплавы алюминия применяются в самолетостроении, ракетостроении, в промышленном и гражданском строительстве, судостроении, в химической промышленности (производство азотной кислоты), в электротехнике и радиотехнике. Алюминий применяется в производстве взрывчатых смесей, при получении тугоплавких металлов (W, Cr, Mo), для защиты металлов от коррозии. Искусственные рубины используются в качестве подшипников в часовых механизмах, в качестве основной составной части оптических излучателей – лазеров.

## **33.2. Экспериментальная часть**

### **33.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички. Растворы : 2 н HCl, 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 н HNO<sub>3</sub>, 2 н Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 2 н Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 2 н NaOH. Лакмус нейтральный. Концентрированные кислоты: HCl ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), HNO<sub>3</sub> ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Сухие вещества: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, гранулы Al.

### **33.2.2. Получение борной ортокислоты**

В пробирку поместить немного буры Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и добавить 5-6 капель воды, подогреть. В насыщенный раствор буры внести 2-3 капли конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **33.2.3. Гидролиз тетрабората натрия**

В пробирку с 5-6 каплями нейтрального раствора лакмуса добавить 3-4 капли раствора Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

### **33.2.4. Взаимодействие алюминия с кислотами**

а) В три пробирки внести по 5-6 капель 2н растворов кислот: соляной, серной, азотной. В каждую пробирку опустить по кусочку алюминия.

б) В три пробирки внести по 6-8 капель концентрированных кислот: соляной ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), серной ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), азотной ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). В каждую пробирку внести кусочек алюминия. Нагреть пробирки на водяной бане.

### **33.2.5. Растворение алюминия в водном растворе щелочи**

Внести в пробирку кусочек алюминия и добавить 5-6 капель воды. Нагреть пробирку и добавить 5-8 капель 2 н раствора едкого натра.

### **33.2.6. Гидроксид алюминия, его получение и свойства**

В две пробирки внести по 5-6 капель 2н раствора сульфата алюминия и добавить по каплям 2 н раствор едкого натра. В первую пробирку добавить 5-6 капель 2 н раствора серной кислоты, во вторую – 5-6 капель 2 н раствора едкого натра.

### **33.2.7. Гидролиз солей алюминия**

В пробирку внести 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса и добавить 3-4 капли 2 н раствора сульфата алюминия.

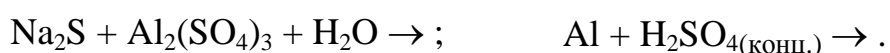
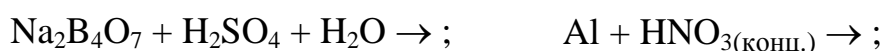
### **33.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

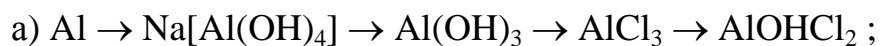
### **33.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. При работе гальванического элемента  $\text{Al}/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3//\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Cr}$  масса катода увеличилась на 31,2 г. Определить, на сколько уменьшилась масса анода.

2. Закончить уравнения реакций :



3. Осуществить следующие превращения :



### 34. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 33\*

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА, СУРЬМЫ, ВИСМУТА

**Цель работы:** изучить некоторые свойства соединений элементов главной подгруппы V группы.

### 34.1. Краткие теоретические сведения

Физические свойства простых веществ (табл.22), образованных элементами главной подгруппы V группы, изменяются так же, как и в ранее рассмотренных подгруппах.

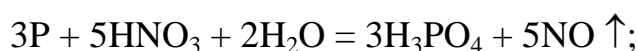
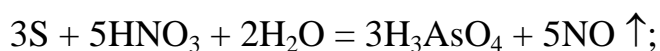
Таблица 22

Сим-вол элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат},$ нм	$I,$ $\frac{кДж}{моль}$	$\rho \cdot 10^{-3},$ кг/м <sup>3</sup>	$T_{кип},$ К	$T_{пл},$ К	Степень окисления	В природе, мас. %
N	7	...2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	0,071	1400	0,00125	77	63	-3,0,+1,+2, +3,+4,+5	0,03
P	15	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	0,13	1013	2,7	553	317	-3,0,+3,+5	0,04
As	33	...4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	0,148	947	5,7	1090	885	-3,0,+3,+5	$1 \cdot 10^{-4}$
Sb	51	...5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	0,161	834	6,7	1900	903	-3,0,+3,+5	$5 \cdot 10^{-5}$
Bi	83	...6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	0,182	703	9,8	1700	544	0,+3,+5	$2 \cdot 10^{-5}$

С кислородом элементы подгруппы азота образуют оксиды общей формулы  $R_2O_3$  и  $R_2O_5$ , которым соответствуют кислородные кислоты типа  $HRO_2$  и  $HRO_3$ . По отношению к кислороду, сере, фтору, хлору элементы подгруппы азота наряду со степенью окисления +5 проявляют и степень окисления +3. Последняя более характерна для висмута.

С водородом элементы подгруппы азота образуют соединения типа  $RH_3$ , которые в водных растворах не образуют ионов водорода.

Элементы подгруппы азота можно отнести в основном к неметаллам, однако мышьяк и сурьма проявляют и металлические свойства, а у висмута они преобладают. Эта закономерность хорошо прослеживается при взаимодействии простых веществ с азотной кислотой. Фосфор, мышьяк и сурьма с концентрированной  $HNO_3$  образуют соответствующие кислоты:

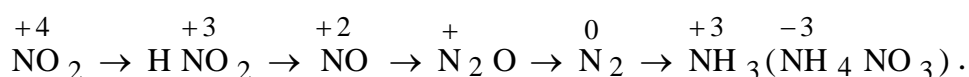


Висмут же в концентрированной  $HNO_3$  пассивируется, а с разбавленной – дает нитрат, т.е. ведет себя как металл:

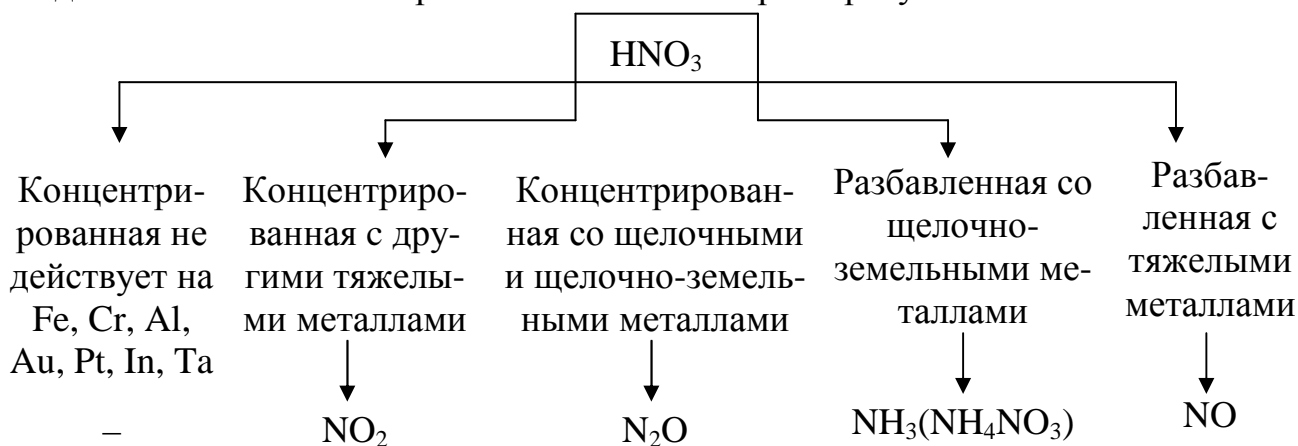


Соединения висмута (V) и азота(V) являются сильными окислителями.

Исключительной особенностью окислительных способностей азотной кислоты следует считать ее отношение к металлам. При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется, он окисляется, образуя воду. Кислота же в зависимости от концентрации и активности металла может восстанавливаться до соединений:

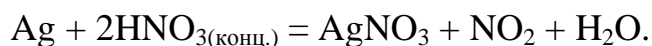


Восстановление азотной кислоты различной концентрации при взаимодействии с металлами разной активности характеризует схема:

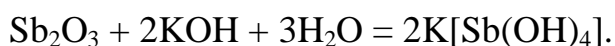
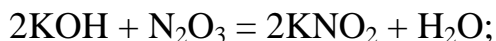




Например:



В ряду оксидов и гидроксидов элементов подгруппы азота, в которых элементы проявляют степень окисления +3, усиливается основной характер. Так,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  взаимодействуют с растворами щелочей, образуя нитриты, гидроксоарсенаты (III) и гидроксостибаты:



Наоборот,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  легко взаимодействует с кислотами, образуя соли  $\text{Bi}$  (III), а со щелочами практически не реагирует.

Оксиды и гидраты элементов со степенью окисления элемента +5 кислотны по химической природе. Им соответствуют анионные комплексы типа  $[\text{ЭO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{Э}(\text{OH})_6]^-$ , образующиеся при взаимодействии соответствующих соединений со щелочами. Например:



## ***34.2. Экспериментальная часть***

### ***34.2.1. Приборы и реактивы***

Набор тугоплавких пробирок и газоотводных трубок. Сухие вещества: хлорид аммония, гидроксид кальция, цинк, магний, медь, висмут, железо, лучинка. Растворы веществ: концентрированная азотная кислота; раствор  $\text{HNO}_3$  1:1; спиртовой раствор фенолфталеина; концентрированный и 1 н растворы соляной кислоты; 25 %-й раствор аммиака; йодная вода; 0,5 н раствор  $\text{KMnO}_4$ ; растворы соединений сурьмы (III) и висмута (III); 0,5 н раствор  $\text{MnSO}_4$ ; растворы висмутата(V) натрия; 40 %-й и 10 %-й растворы  $\text{NaOH}$ .

### 34.2.2. Получение аммиака из аммонийных солей и опыты с ним

В сухую пробирку всыпать тщательно перемешанную смесь равных объемов хлорида аммония и гидроксида кальция, закрыть пробкой с газоотводной трубкой и укрепить в штативе, как показано на рис.10. На газоотводную трубку надеть сухую пробирку для сбора  $\text{NH}_3$ . Смесь осторожно нагреть. После наполнения аммиаком осторожно, не переворачивая, снять пробирку и закрыть крышкой.

Аммиак растворить в воде, содержащей фенолфталеин. Для этого пробирку с аммиаком погрузить отверстием в ванну с водой. Объяснить наблюдаемое.

К отверстию газоотводной трубки (рис.10) поднести стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Объяснить наблюдаемое явление.

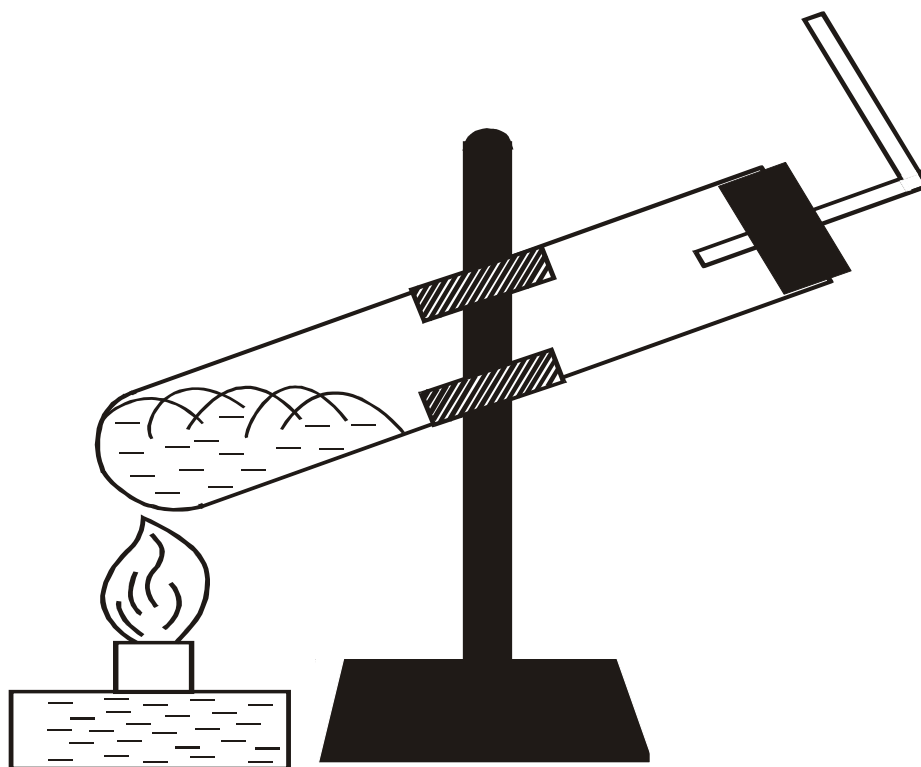


Рис.10

### ***34.2.3. Восстановительные свойства аммиака***

Внести в пробирку 3-4 капли йодной воды и 2-3 капли 25 %-го раствора аммиака. Йодная вода изменит окраску. Объяснить причину этого. Написать уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется йодом до свободного азота.

В пробирку внести 3-4 капли перманганата калия и 3-5 капель 25 %-го раствора аммиака. Слегка подогреть на пламени горелки. Объяснить наблюдаемое. Написать уравнение соответствующей реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а осадок представляет собой оксид марганца (IV)  $MnO_2$ .

### ***34.2.4. Реакция хлорида аммония с оксидом меди (II)***

Сильно нагреть маленькую полоску листовой меди, держа ее щипцами. По охлаждении исследовать металл, отметить изменение в цвете. Снова нагреть до накаливания. Затем посыпать немного твердого хлорида аммония на горячий металл и дать остыть. Наблюдаемое явление объяснить. Где находит применение эта реакция?

### ***34.2.5. Отношение азотной кислоты разной концентрации к простым веществам (тяга!)***

а) Положить маленькие кусочки магния, цинка, меди, висмута и железа в отдельные пробирки. Добавить по 10-15 капель концентрированной азотной кислоты. Прodelать то же, добавляя раствор азотной кислоты (1:1) к металлам.

б) В пробирку с концентрированной азотной кислотой внести тлеющую лучинку (углерод). Наблюдать ее воспламенение. Объяснить наблюдаемые явления, составить уравнения реакций.

### ***34.2.6. Окисление соединений сурьмы (III) (тяга!)***

К подкисленному раствору соединения Sb (III) прилить раствор иода. Объяснить исчезновение окраски.

### ***34.2.7. Окислительные свойства соединений висмута (V)***

К 3-4 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  прилить 2-3 капли раствора  $\text{MnSO}_4$  и внести стеклянной палочкой висмутат (V) натрия. Объяснить появление розово-малиновой окраски.

### ***34.2.8. Получение и сравнение химической природы гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III)***

Получить гидроксиды сурьмы (III) и висмута (III) по обменной реакции. Установить, который из них амфотерен.

## ***34.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## ***34.4. Упражнения и задачи для самостоятельной работы***

1. Привести уравнения реакций и обосновать условия получения NO в промышленности и в лаборатории.
2. Как освободить кислород от примесей аммиака, аммиак – от примесей  $\text{CO}_2$ ?
3. Аммиачная вода первого сорта, выпускаемая заводами синтетического аммиака, содержит 25 % аммиака по массе. В каком ее количестве содержится 5 моль аммиака?

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ**

Донбасская государственная машиностроительная академия

**А.П.АВДЕЕНКО, Н.И.ЕВГРАФОВА, А.Н.БАКЛАНОВ**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**Одобрено Министерством образования и науки Украины**

**в качестве учебного пособия**

**для студентов высших учебных заведений**

Краматорск ДГМА 2005

ББК 24.1  
УДК 546  
А-18

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

А.В.Харченко, д.х.н., профессор кафедры органической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

К.С.Бурмистров, д.х.н., профессор кафедры физической химии (Украинский государственный химико-технологический университет);

А.Е.Поляков, к.х.н., доцент кафедры химии и ОТ (Донбасская государственная машиностроительная академия)

Авдеенко А.П.

А-18 Лабораторный практикум по химии и неорганической химии / А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова., А.Н.Бакланов. – Краматорск: ДГМА, 2005. – 224 с.

ISBN 5-7763-1360-0

В лабораторном практикуме содержится описание 21 лабораторной работы по курсу «Химия» и 17 лабораторных работ по курсу «Неорганическая химия». При выполнении лабораторных работ применяется полумикрометод, позволяющий значительно экономить химические реактивы. Предназначен для студентов металлургических специальностей дневной и заочной форм обучения.

ОДОБРЕНО

Министерством образования и науки Украины в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений направления 0904 «Металлургия». Письмо № 14/18.2-2843 от 29.12.2004

РЕКОМЕНДОВАНО

Ученым советом Донбасской государственной машиностроительной академии  
Протокол № 2 от 28/X-2004

ISBN 5-7763-1360-0

© А.П.Авдеенко, Н.И.Евграфова, А.Н.Бакланов, 2005.

© ДГМА, 2005.

# 1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## 1.1. Цель и организация лабораторных работ

Лабораторные работы имеют целью ознакомить студентов с практическими приемами простейших химических исследований, закрепить теоретические сведения, полученные на лекциях.

При подготовке к лабораторным работам студент должен:

- 1) изучить теоретические вопросы по данной теме;
- 2) выполнить задачи или упражнения, указанные в рабочем плане;
- 3) заполнить в тетради для лабораторных работ пункт «Содержание опыта».

№ пп	Содержание опыта	Уравнения реакций	Наблюдения	Выводы
1	2	3	4	5

## 1.2. Правила работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо выполнять следующие общие правила:

1. Перед лабораторной работой надо тщательно изучить теоретические вопросы, касающиеся данной темы; свойства веществ, используемых при проведении опытов, а также правила работы с химическими приборами и оборудованием.

2. Точно соблюдать порядок и последовательность проведения опыта.

3. Соблюдать меры предосторожности и правила техники безопасности.

4. Внимательно следить за ходом опыта, отмечать наблюдения.

5. Приборы и реактивы общего пользования не уносить на свои рабочие места.

6. Не выбрасывать в водопроводные раковины твердые осадки, бумагу, не выливать растворы кислот и щелочей. Пользоваться для этого специально подготовленной посудой.

7. При проведении опытов пользоваться только чистой посудой (в отдельных случаях посуда в обязательном порядке должна быть сухой).

8. После окончания работы поставить на место оборудование и приборы. Привести в порядок рабочее место. Вымыть посуду.

### ***1.3. Правила техники безопасности***

1. Не допускать действий, которые могли бы привести к возникновению опасности для работающего и окружающих.

2. Выполнять только лишь опыты, предусмотренные планом.

3. Количество реактивов, посуду и приборы применять строго в соответствии с содержанием опыта.

4. Избегать контакта реактивов (особенно концентрированных кислот, щелочей, сильных окислителей) с кожей тела.

5. Все опыты с ядовитыми и имеющими резкий запах веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. После завершения опыта с выделением газов немедленно остановить реакцию, вылив содержимое пробирки в специальную склянку.

7. Не нюхать выделяющиеся газы непосредственно из сосуда. Для определения запаха газа сосуд держат на расстоянии 20-30 см от носа, осторожно вдыхают воздух, слегка направляя рукой его ток от сосуда к себе.

8. Все опыты выполнять стоя.

9. Не засасывать в пипетку ртом концентрированные кислоты и щелочи, использовать для этого резиновую грушу.

10. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной кислоты) лить кислоту в воду тонкой струйкой, перемешивая, но не наоборот!

11. При ожогах кислотами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 10 %-ным раствором соды.

12. При ожогах щелочами промыть кожу большим количеством проточной воды, а затем 5 %-ным раствором уксусной или борной кислоты.



13. При попадании кислот в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 3 %-ным раствором пищевой соды.
14. При попадании щелочей в глаза немедленно промыть их проточной водой, а затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.
15. Категорически запрещается пробовать реактивы на вкус.
16. Запрещается приносить в лабораторию продукты питания, принимать в лаборатории пищу, пить, курить, а также громко разговаривать.
17. Перед уходом из лаборатории следует обязательно тщательно вымыть руки.
18. Необходимо быть в лаборатории собранным и дисциплинированным.

#### ***1.4. Правила пользования реактивами***

1. Для выполнения эксперимента использовать реактивы в тех количествах, которые указаны в описании опытов.
2. Сухие вещества брать шпателем, жидкости – пипетками. Использовать бюретки, мерную посуду.
3. Пользоваться реактивами, находящимися в склянках с этикетками.
4. Взятое из склянки излишнее количество реактива (особенно жидкости) обратно не возвращать во избежание загрязнения.
5. Не путать пробки со склянок. После пользования реактивом немедленно закрыть склянку пробкой. Несоблюдение этого требования может привести к несчастному случаю.
6. После употребления реактива склянку поставить на место.
7. Все реактивы находятся в склянках, расположенных в специальных штативах или на полке лабораторного стола. Концентрированные кислоты, щелочи, а также ядовитые и имеющие резкий запах вещества находятся в вытяжном шкафу, где они должны оставаться все время.

8. При взятии жидкости не касаться пипеткой стенок пробирки, для каждого реактива использовать отдельную пипетку.

### ***1.5. Правила противопожарной безопасности***

1. С огнеопасными реактивами работать вдали от огня.

2. Нагревая пробирку с реактивом, держать ее слегка наклонно, отверстием от себя и окружающих. Содержимое периодически встряхивать. Пламя должно касаться преимущественно боков пробирки, а не ее дна.

3. Категорически запрещается производить нагрев в герметически закрытых сосудах.

4. Нагретые предметы брать только с помощью специальных пинцетов, зажимов, держателей.

5. При загорании органических растворителей использовать для тушения песок, асбестовое одеяло, огнетушители. Запрещается использовать для этих целей воду.

6. При отравлениях и ожогах немедленно обратиться к преподавателю, а затем к врачу.

7. При тепловых ожогах кожи в качестве доврачебной экстренной помощи смочить ожог концентрированным раствором  $\text{KMnO}_4$ .

8. Уходя из лаборатории, проверить, выключены ли газ, вода, электричество.

### ***1.6. Химическая посуда***

Стеклопосуда делится на три группы:

1. Посуда общего пользования – пробирки, колбы, стаканы, воронки, промывалки, палочки, трубочки.

2. Посуда специального назначения – эксикаторы, промывные склянки, аппарат Киппа.

3. Мерная посуда – мерные цилиндры, пипетки, бюретки, колбы.

Наиболее употребляемая фарфоровая посуда: тигли, ступки, выпаривательные чашки, стаканы, шпатели, воронки Бюхнера.

### ***1.7. Технохимические весы и правила взвешивания***

Технохимические весы имеют точность взвешивания 0,01 г. При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не переносить весы с одного места на другое.
2. Перед взвешиванием проверить работоспособность и уравновешенность весов.
3. Не помещать на чашки весов горячие и грязные предметы.
4. Снимать с чашек и класть на них грузы и разновесы можно только при арретировании весов.
5. Разновесы брать пинцетом и ставить на правую чашку, взвешиваемый предмет помещать на левую чашку на бумаге или стеклянной пластинке.
6. Сначала записать массу и только потом убирать с весов грузы и разновесы.
7. Не работающие весы надо арретировать.

## **2. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1**

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ, ОСНОВАНИЙ, КИСЛОТ И СОЛЕЙ**

***Цель работы:*** на отдельных примерах ознакомиться с химическими свойствами некоторых представителей классов неорганических соединений.

#### ***2.1. Экспериментальная часть***

##### ***2.1.1. Приборы и реактивы***

Аппарат Киппа, спиртовая горелка, пробирки, мел, негашеная известь, 2 н и 1:1 растворы HCl, известковая вода, 2 н и 40 %-ный раствор щелочи, растворы CuSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, металлические Zn и Cu, растворы фенолфталеина, лакмуса.

### ***2.1.2. Свойства основных оксидов***

Кусочек негашеной извести поместить в пробирку и прилить 3-5 мл воды. Разболтать содержимое пробирки. Обратит внимание на растворимость оксида и тепловой эффект реакции. Дать раствору отстояться. В прозрачный раствор прилить фенолфталеин или лакмус, наблюдать изменение окраски. К какому классу соединений относится полученное вещество? Составить молекулярное и ионное уравнение реакций и сделать вывод. Содержимое пробирки оставить для следующего опыта.

### ***2.1.3. Свойства кислотных оксидов***

Налить в пробирку несколько миллилитров дистиллированной воды, добавить лакмус. Затем пропустить из аппарата Киппа через подготовленный раствор углекислый газ. Какие изменения наблюдаются? О каком свойстве оксидов, подобных диоксиду углерода, свидетельствует этот опыт?

### ***2.1.4. Свойства щелочей***

В пробирку с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученным из опыта в п.2.1.2, прилить несколько капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать исчезновение окраски фенолфталеина. Составить ионное уравнение реакции. Какими еще свойствами обладают щелочи? Пропустить через прозрачный раствор известковой воды углекислый газ из аппарата Киппа. Написать соответствующее уравнение реакции.

### ***2.1.5. Получение и свойства нерастворимых оснований***

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора сульфата меди и добавить к нему столько же раствора щелочи. Полученный осадок нагреть, наблюдать изменение цвета. Оставить молекулярное и ионное уравнения реакции образования гидроксида и его разложения, сделать вывод об устойчивости гидроксида к нагреванию.

б) В пробирку налить 2-3 мл раствора соли алюминия, по каплям прибавлять раствор щелочи до образования осадка. Осадок разделить на две пробирки, в одну прилить разбавленную кислоту, в другую – избыток рас-

творы щелочи до растворения осадка. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций и сделать вывод о свойствах гидроксида.

### **2.1.6. Взаимодействие кислот с металлами**

На дно пробирки опустить 2-3 кусочка цинка. Прилить соляную кислоту (1:1). Плотно закрыв большим пальцем отверстие пробирки, собрать выделяющийся газ, а затем поднести к нему горящую спичку. Какой газ выделяется? Всякий ли металл способен вытеснить этот газ из кислоты? Какие кислоты реагируют с металлом так же, как соляная? Составить уравнения реакций.

### **2.1.7. Свойства солей**

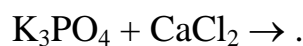
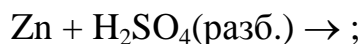
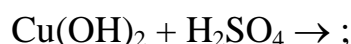
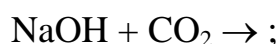
Исследовать одно из свойств солей – взаимодействие их друг с другом. Для этого в пробирку налить несколько капель раствора соли свинца и добавить 2-3 капли раствора  $K_2CrO_4$ . Какие изменения наблюдаются? По какому признаку можно судить, что произошла реакция обмена? Составить молекулярное и ионное уравнения реакций.

## **2.2. Содержание отчета**

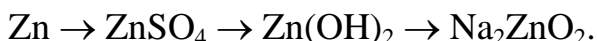
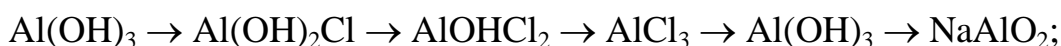
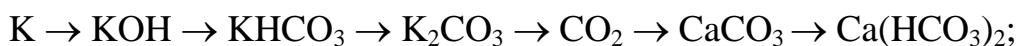
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **2.3. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Дописать и уравнивать схемы реакций:



2. Осуществить следующие переходы:



### 3. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

*Цель работы:* ознакомиться с методом экспериментального определения эквивалентной массы вещества.

##### 3.1. Краткие теоретические сведения [2, с.14]

Эквивалентом называется такое количество элемента или вещества, которое соединяется без остатка с 1 молем атомов водорода или замещает такое же количество водорода в химических реакциях. Масса одного эквивалента элемента или вещества выражается в граммах и называется его эквивалентной массой.

Эквивалентная масса элемента определяется по формуле

$$\mathcal{E}_m = \frac{A \text{ (атомная масса)}}{B \text{ (валентность)}}.$$

Эквивалентные массы сложных веществ рассчитываются так:

$$\text{для кислоты} - \mathcal{E}_{m(\text{к-ты})} = \frac{M(\text{кислота})}{(\text{основность})};$$

$$\text{для основания} - \mathcal{E}_{m(\text{осн})} = \frac{M(\text{основания})}{(\text{кислотность})};$$

$$\text{для соли} - \mathcal{E}_{m(\text{соли})} = \frac{M(\text{соли})}{n B},$$

где  $n$  – число атомов Me;

$B$  – валентность Me.

Расчеты, связанные с определением эквивалента, производятся на основании закона эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{m_2}}; \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{\mathcal{E}_{m_1}}{\mathcal{E}_{V_2}}.$$

Эквивалентную массу можно найти опытным путем несколькими методами:

1) методом вытеснения, основанным на определении объема известного газа, вытесняемого данным количеством вещества;

2) прямым измерением эквивалентной массы элемента, соединяющегося с определенным объемом водорода или кислорода;

3) исходя из процентного состава данного элемента с другим элементом, эквивалентная масса которого известна;

4) путем электролиза раствора или расплава данного вещества с последующим расчетом на основании закона Фарадея:

$$\mathcal{E}_m = \frac{m \cdot 96500}{I t},$$

где  $m$  – масса выделившегося вещества, г;

$I$  – сила тока, А;

$t$  – время, с.

В данной лабораторной работе эквивалентная масса металла определяется методом вытеснения водорода из разбавленных кислот (кроме азотной).

## **3.2. Экспериментальная часть**

### **3.2.1. Приборы и реактивы**

Прибор, состоящий из двух сообщающихся бюреток, закрепленных в штативе (рис.1). Навески магния массой от 0,02 до 0,03 г, 2 н раствор соляной кислоты.

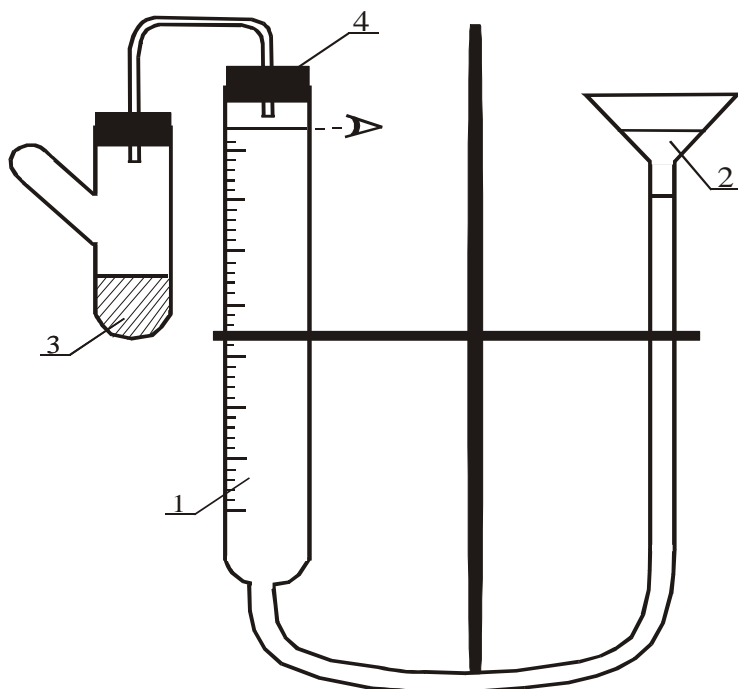


Рис.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 – бюретка с водой; 2 – воронка; 3 – пробирка с металлом и кислотой; 4 – пробка с соединительной трубкой

### 3.2.2. *Ход работы*

1. Испытать прибор на герметичность. Для этого надо отметить уровень воды в бюретке 1, плотно закрыть ее пробкой 4. Затем бюретку 2 опускать вниз. Если прибор герметичен, уровень воды во второй бюретке не должен резко изменяться.

2. Получить навеску металла, записать ее массу.

3. В слепой отросток пробирки 3 положить кусочек металла.

4. В пробирку налить через воронку 5-6 мл раствора соляной кислоты так, чтобы он не попал на металл.

5. Плотно закрыть пробирку пробкой, записать уровень воды в бюретке (по нижнему мениску).

6. Стряхнуть навеску металла в кислоту и наблюдать выделение водорода, который будет вытеснять воду.

7. По окончании реакции дать охладиться пробирке и записать объем выделившегося водорода.



8. Найти давление водяного пара при данной температуре по табл.1 и записать показания термометра и барометра.

Таблица 1

t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , Па
15	1701,16	19	2195,45	23	2803,29
16	1816,88	20	2335,42	24	2976,58
17	1935,52	21	2483,37	25	3260,54
18	2062,15	22	2639,34		

### 3.3. Обработка результатов опыта

1. Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям по формуле

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

где P, V, T – данные условия;

P<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, T<sub>0</sub> – нормальные условия.

При этом учесть, что под P подразумевается парциальное давление водорода:

$$P_{H_2} = P_{атм} - P_{H_2O},$$

где P<sub>атм</sub> – показания барометра;

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – данные табл.1.

2. Рассчитать эквивалентную массу металла:

$$\frac{m_{Me}}{V_{0(H_2)}} = \frac{\mathcal{E}_{mMe}}{\mathcal{E}_{V_{H_2}}},$$

где  $\mathcal{E}_{V_{H_2}} = 11,2$  л/моль.

3. Определить процент ошибки опыта по формуле

$$\% \text{ ошибки} = \frac{\mathcal{E}_m^{\text{теор}} - \mathcal{E}_m^{\text{практ}}}{\mathcal{E}_m^{\text{теор}}} \cdot 100.$$

### **3.4.. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **3.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Определить мольную массу атома элемента, если эквивалентная масса его равна 20, а валентность – 2. Какой это элемент?
2. Какую валентность проявляет металл, если мольная масса его атома равна 207,21, а эквивалентная – 51,8 г/моль ?
3. Бромид металла содержит 89,88 % брома (по массе). Определить эквивалентную массу металла. Какова формула бромида, если металл проявляет валентность 3?
4. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 0,4 г другого элемента. Найти эквивалентную массу этого элемента.
5. Определить эквивалентную массу металла, если 3,4 г его иодида содержат 1,9 г иода, эквивалент которого равен 1 молю атомов.
6. Определить эквивалентную массу свинца, если при нагревании 1,036 г его в токе кислорода получено 1,116 г оксида.
7. При сжигании 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислить эквивалентную массу этого металла.
8. При нагревании 4,3 г оксида металла было получено 580 мл кислорода (при 17 °С и 113,05 кПа). Определить эквивалентную массу металла.
9. При взаимодействии 1,28 г металла с водой выделилось 380 мл водорода, измеренного при 21 °С и давлении 104,5 кПа. Найти эквивалентную массу металла.

## 4. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА

**Цель работы:** ознакомиться с методом определения и расчета молекулярных масс газов.

#### *4.1. Краткие теоретические сведения [1, с.26; 2, с.15-18]*

Относительная молекулярная масса вещества – это масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.). Она складывается из относительных атомных масс элементов, входящих в состав вещества. Например:

$$M_r(\text{CO}_2) = 12 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ а.е.м.}$$

Моль – такое количество вещества, в котором содержится столько же структурных единиц (молекул, атомов или ионов), сколько и в 12 г углерода (изотопа – 12). Число структурных единиц в 1 моле любого вещества постоянно – оно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро).

Масса одного моля, выраженная в граммах или килограммах, называется его молярной (или мольной) массой. Например:

$$M(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль или } 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль.}$$

Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ( $P = 101325 \text{ Па}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) занимает 22,4 л или  $2,24 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ . Этот объем называется мольным ( $V_m$ ).

Мольные массы газообразных веществ можно определить несколькими способами:

1) По мольному объему –

$$M(X) = V_m \rho,$$

где  $\rho$  – плотность газа (X).

2) По относительной плотности (отношению масс равных объемов различных газов при одинаковых условиях) –

$$D_{\text{отн}} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Но так как  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$ , то  $D_{\text{отн}} = \frac{M_1}{M_2}$ . Отсюда  $M_1 = D_{\text{отн}} M_2$ .

Чаще всего молярную массу определяют, имея относительные плотности по водороду или по воздуху:

$$M(X) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(X) = 29D_{\text{возд.}}$$

3) По уравнению Менделеева-Клапейрона –

$$M(X) = \frac{mRT}{pV},$$

где  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$  – газовая постоянная;

$p$  – давление, Па;

$T$  – температуре по шкале Кельвина ( $273 + t \text{ } ^\circ\text{C}$ );

$V$  – объем,  $\text{м}^3$ ;

$m$  – масса данного объема газа, кг.

## 4.2. Экспериментальная часть

### 4.2.1. Приборы и реактивы

Аппарат Киппа 1 с двумя промывными склянками Тищенко 2, наполненными: одна – концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84$ ), другая – насыщенным раствором гидрокарбоната натрия; теххимические весы и разновесы; сухая плоскодонная колба 3 вместимостью 250-300 мл с пробкой, комнатный термометр, барометр, карандаш восковой, куски мрамора; раствор соляной кислоты ( $\rho = 1,19$ ), мерный цилиндр (рис.2).

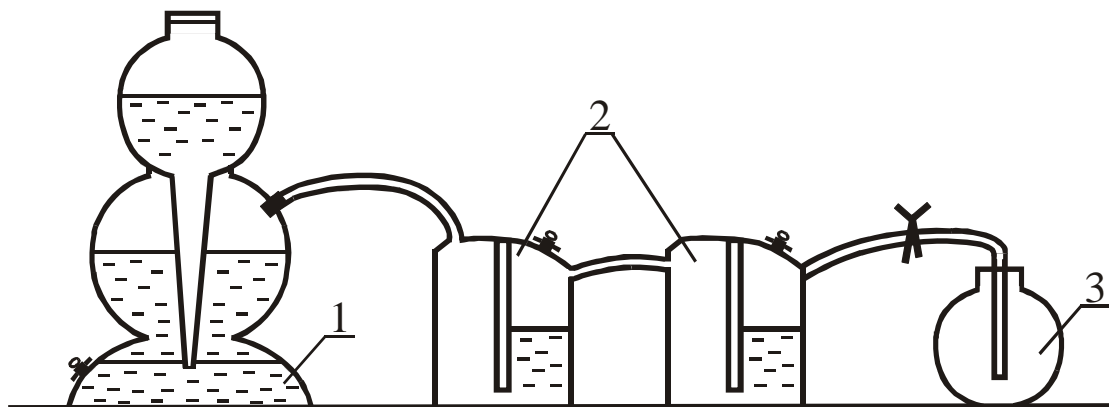


Рис.2. Установка для определения молекулярной массы углекислого газа

### 4.2.2. *Ход работы*

1. Взвесить на теххимических весах с точностью до 0,01 г сухую колбу с воздухом и пробкой. Положение нижнего края пробки отметить восковым карандашом.

2. Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. Трубку прибора опускать на дно колбы. Медленно пропускать газ в течение 3-4 мин. Быстро, но осторожно вынуть стеклянную трубку и закрыть колбу пробкой до отметки.

3. Взвесить колбу с углекислым газом. Повторить опыт с заполнением колбы и взвешиванием, добившись постоянного результата.

4. Определить объем колбы, наполнив ее водопроводной водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром.

5. Отметить температуру и давление.

Все данные занести в табл.2.

Таблица 2

Масса колбы с воздухом и пробкой $m_1$	Масса колбы с углекислым газом и пробкой $m_2$	Объем колбы $V$ , мл	Температура $t$ , °C	Давление $P$ , Па

### 4.3. *Обработка результатов опыта*

1. По уравнению Менделеева-Клапейрона определить массу воздуха в колбе  $m_{\text{возд}}$ . Привести в соответствие единицы величин всех параметров (так, 1 мм рт.ст. = 133 Па; 1 мл =  $1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>).

2. Вычислить массу колбы с пробкой без воздуха:

$$m_k = m_1 - m_{\text{возд}}$$

3. Определить массу углекислого газа, заполнившего колбу:

$$m(\text{CO}_2) = m_2 - m_k$$

4. Рассчитать относительную плотность углекислого газа по воздуху:

$$D_{\text{возд}} = \frac{m(\text{CO}_2)}{m_{\text{возд}}}$$

5. Вычислить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  тремя предложенными в теоретической части способами.

6. Подсчитать процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор}} - M_{\text{практ}}}{M_{\text{теор}}} \cdot 100.$$

#### **4.4. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### **4.5. Задачи для самостоятельного решения**

1. Масса 1 л газа, измеренного при н.у., равна 2,143 г. Определить молярную массу газа и его относительную плотность по воздуху.

2. 0,25 л газа (н.у.) имеют массу 0,903 г. Определить молярную массу газа.

3. Масса 1 л газа при 21 °С и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равны молекулярная масса газа и его относительная плотность по водороду?

4. Вычислить молярную массу вещества, если установлено, что масса 0,06 л его при 360 К и давлении 69850 Па равна 0,13 г.

5. При 27 °С и давлении 105,76 кПа объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при 39 °С и давлении 104 кПа?

6. Масса колбы вместимостью 750 мл, наполненной при 27 °С кислородом, равна 83,3 г. Масса пустой колбы составляет 82,1 г. Определить давление кислорода.

7. Вычислить массу 1 м<sup>3</sup> воздуха при 17 °С и давлении 83,2 кПа.

8. Найти молекулярную формулу вещества, содержащего 93,75 % углерода и 6,25 % водорода, если плотность этого вещества по воздуху равна 4,41.

9. 5,1 г порошка, состоящего из магния и его оксида, обработали соляной кислотой. При этом выделилось 3,74 л  $\text{H}_2$  (н.у.). Сколько процентов магния содержалось в образце?

## 5 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

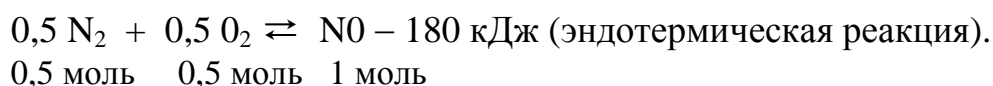
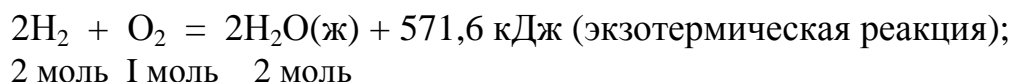
*Цель работы:* ознакомиться с методом определения тепловых эффектов реакций на примере реакции нейтрализации.

#### *5.1. Краткие теоретические сведения [2, с.76]*

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется в результате процесса (экзотермическая реакция) или поглощается в ходе реакции (эндотермическая реакция). Раздел термодинамики, рассматривающий закономерности протекания термохимических реакций, называется термохимией.

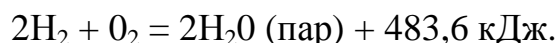
Термохимические уравнения реакций имеют свои особенности:

1. Тепловой эффект, выражаемый в килоджоулях, относится к такому количеству молей веществ, которое соответствует коэффициентам:



2. В уравнениях с тепловыми эффектами возможны дробные коэффициенты.

3. Под формулами веществ отмечают агрегатное состояние их, так как тепловой эффект зависит от аллотропной разновидности агрегатного состояния вещества:



Сравнить тепловой эффект рассмотренной реакции с тепловым эффектом образования жидкой воды.

4. С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия.

Существует две системы знаков теплового эффекта реакции. В термодинамике рассматривается энергетика химических процессов с точки зрения

внешнего наблюдателя; при этом экзотермический эффект отмечается  $+Q$ , а эндотермический эффект отмечается  $-Q$ . В термодинамике процессы рассматриваются с точки зрения изменения запаса энергии в самих веществах. Поэтому система знаков здесь противоположная. Тепловой эффект обозначается как изменение энтальпии системы  $\Delta H$ . Энтальпия - это сложная термодинамическая функция, представляющая собой сумму внутренней энергии и работы расширения системы:

$$H = U + P V.$$

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий конечных продуктов и суммой энтальпий исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum H_{\text{конеч}} - \sum H_{\text{исх}}.$$

Поэтому в случае экзотермической реакции  $\Delta H < 0$  ( $Q > 0$ ), а в случае эндотермической –  $\Delta H > 0$  ( $Q < 0$ ).

Если тепловой эффект относится к одному молю вещества, образованного из простых веществ, и измерен при стандартных условиях ( $P = 10^5$  Па и  $T = 298\text{K}$ ), то он называется стандартной теплотой образования, или энтальпией образования соединения. Например:

$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,8 \text{ кДж / моль};$$

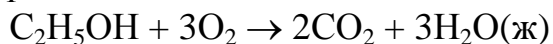
$$\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O(пар)}}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

По стандартным энтальпиям образования, вынесенным в справочники термодинамических величин, можно судить о прочности соединения и рассчитать тепловые эффекты сотен тысяч химических реакций. Расчет проводится по основному закону термохимии (закону Гесса): тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому протекает реакция. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \sum \Delta H_{\text{обр. конеч}}^0 - \sum \Delta H_{\text{обр. исх}}^0.$$



Например, для реакции:



$$\Delta H_{\text{р-ции}} = (2\Delta H_{298, \text{обр. CO}_2}^0 + 3\Delta H_{298, \text{обр. H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 - \Delta H_{298, \text{обр. C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})}^0)$$

Энтальпия образования простых веществ равна нулю.

## 5.2. Экспериментальная часть

### 5.2.1. Приборы и реактивы

Калориметр (рис.3) состоит из стеклянного стакана вместимостью 0,8 л, в который вставлен другой стакан, вместимостью 0,5 л. Стаканы закрыты деревянной крышкой с отверстиями, в которые вставлены мешалка, точный термометр (цена деления  $0,1^\circ$ ) и воронка для наливания раствора, мерный цилиндр, теххимические весы, разновесы, 1 н растворы едкого натра и соляной кислоты.

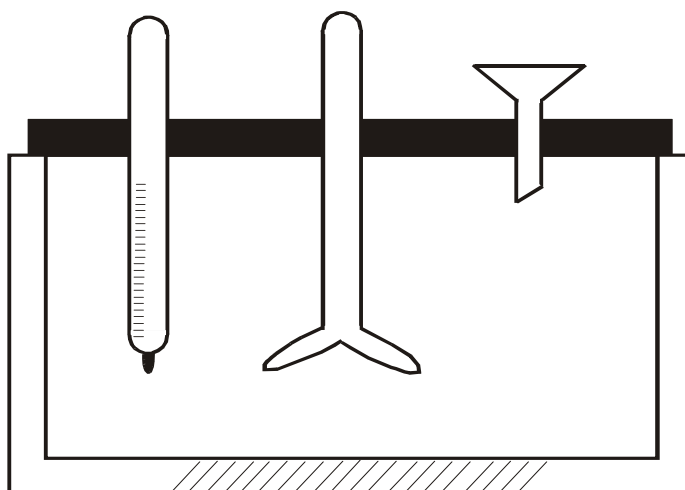


Рис.3. Общий вид калориметра

### 5.2.2. Ход работы

Взвесить на теххимических весах внутренний стакан. Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора едкого натра и влить в стакан. Разместить мешалкой и измерить температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  ( $t_1$ ). Отмерить цилиндром 100 мл 1 н раствора соляной кислоты, быстро вылить ее через воронку в сосуд и, перемешивая мешалкой, отметить самую высокую температуру раствора ( $t_2$ ).

### 5.2.3. Обработка результатов опыта

1. Рассчитать количество выделившейся теплоты по формуле

$$q = \Delta t \Sigma c,$$

где  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;

$\Sigma c = m_1 c_1 + m_2 c_2$  – сумма теплоемкостей;

$m_1, m_2$  – массы внутреннего стакана и раствора соответственно  
(плотность раствора принять за единицу);

$c_1$  – удельная теплоемкость стекла,  $c_1 = 0,75$  Дж/(г·К);

$c_2$  – удельная теплоемкость раствора,  $c_2 = 4,17$  Дж/(г·К).

2. Вычислить массу HCl в 100 мл 1 н раствора по формуле

$$m_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot \mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}} = 1$  н;

$V_{\text{р-ра}} = 100$  мл;

$\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}$  – эквивалентная масса HCl, г/моль.

3. Пересчитать тепловой эффект реакции нейтрализации  $Q$  на 1 эквивалент кислоты:

$$\frac{q}{m_{\text{HCl}}} = \frac{Q}{\mathcal{E}_{\text{M}_{\text{HCl}}}}.$$

4. Определить процент ошибки опыта, если обычно при нейтрализации 1 эквивалента сильной кислоты 1 эквивалентом сильной щелочи выделяется 57,1 кДж теплоты:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{(\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{практ}})}{\Delta H_{\text{теор}}} 100,$$

где  $\Delta H_{\text{практ.}} = -Q$ ;

$\Delta H_{\text{теор.}} = -57,1$  кДж.

5. Составить термохимическое уравнение реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром.

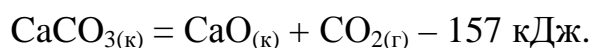
### 5.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Сделать рисунок прибора.

### 5.4. Задачи для самостоятельной работы

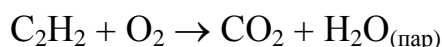
1. При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составить термохимическое уравнение реакции.

2. Термохимическое уравнение реакции разложения известняка:



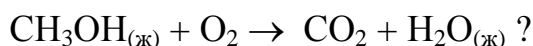
Сколько теплоты затрачивается на разложение 1 кг известняка, содержащего 10 % примесей ?

3. Определить тепловой эффект реакции сгорания ацетилена



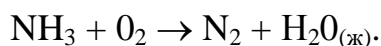
по стандартным энтальпиям образования веществ и рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 1,12 л ацетилена (н.у.) ?

4. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 кг метилового спирта по схеме:



5. При сжигании серы выделилось 73,48 кДж теплоты и получилось 16,00 г SO<sub>2</sub>. Определить стандартную энтальпию образования SO<sub>2</sub>.

6. Реакция горения аммиака происходит по схеме

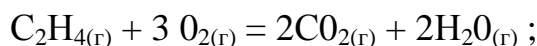


Образование 4,48 л N<sub>2</sub> (н.у.) сопровождается выделением 153,3 кДж теплоты. По этим данным вычислить тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования аммиака, если  $\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -285,8 \text{ кДж/моль}$ .

7. Для сварки рельсов по методу алюминотермии используют смесь алюминия и оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Составить термохимическое уравнение восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  алюминием, если при образовании 1 кг железа выделилось 6340 кДж теплоты.

8. Вычислить теплотворную способность газа, содержащего 60 %  $\text{H}_2$  и 40 %  $\text{CH}_4$ , используя справочные данные по  $\Delta H_{298}^0$  образования веществ. (Теплотворной способностью называется количество теплоты, выделяемой 1 т или 1 м<sup>3</sup> топлива при полном его сгорании).

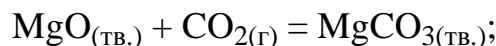
9. Определить  $\Delta H_{298}^0$  образования этилена, используя следующие данные:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -1323 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2}^0 = -393,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8 \text{ кДж / моль}.$$

10. Вычислить  $\Delta H_{298, \text{обр. MgCO}_3}^0$ , пользуясь следующими данными:



$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = -117,7 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298, \text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5 \text{ кДж / моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{MgO}}^0 = -1203,6 \text{ кДж / моль}.$$

11. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием:  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CrO}_3$ ? Ответ подтвердить расчетами.

12. Пользуясь справочными данными, показать, что в стандартных условиях реакция  $\text{ZnO}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_{(\text{кр})} = \text{CuO}_{(\text{кр})} + \text{Zn}_{(\text{кр})}$  невозможна.

## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** установить влияние концентрации, температуры и катализатора на скорость химической реакции.

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

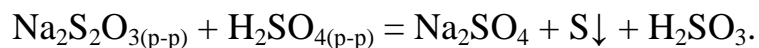
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### 6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

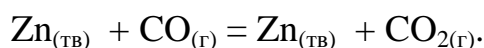
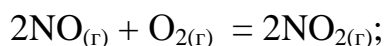
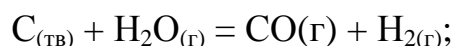
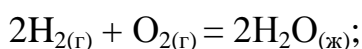
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

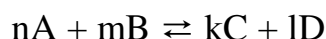
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

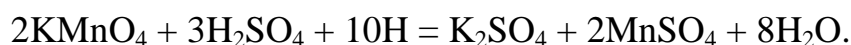
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

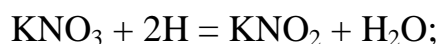
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



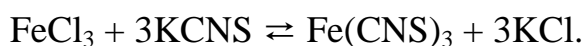
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

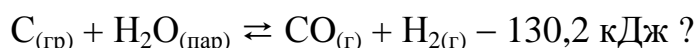
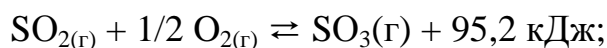
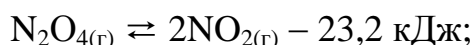


### 7.3. Содержание отчета

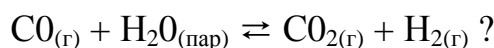
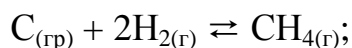
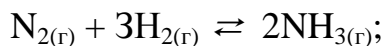
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C \%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$ - объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  - число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$ – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  - число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса раствора X, г	Соль Y	Процентная концентрация C, %	Количество, г	Нормальность раствора C <sub>н</sub> , моль/л		
				растворенного вещества			растворителя
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/мл}$ , то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить  $X$  мл раствора кислоты  $У$ , нормальность которой  $C_N$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления  $X$  мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_N$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема  $X$  и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация С <sub>н</sub> , моль/л	ρ, мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $\text{AlCl}_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора КСІ при 40 °С (313 К) взято 50 г воды и 20 г КСІ. Какова растворимость КСІ в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Найти массу кристаллов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

**Цель работы:** ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### 9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

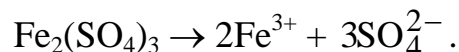
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

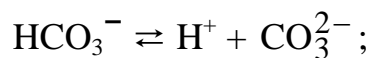
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



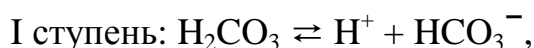
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

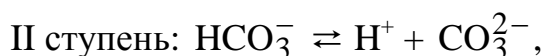


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

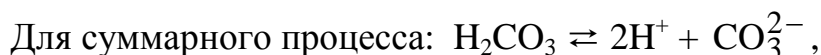
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



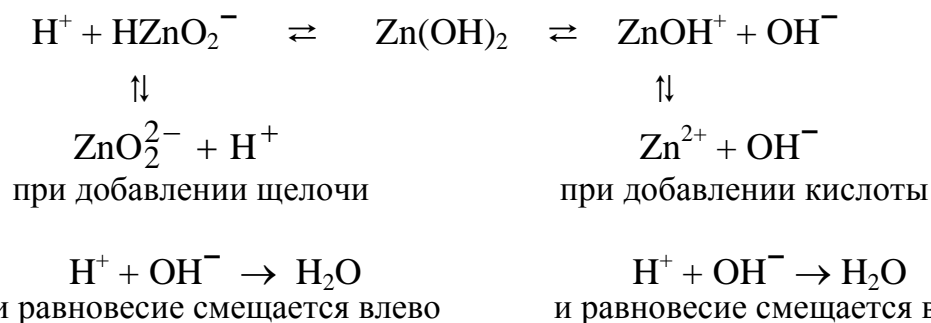
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



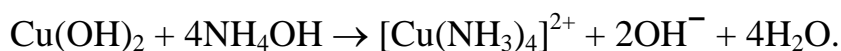
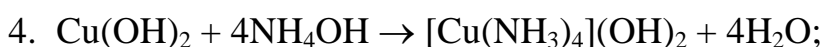
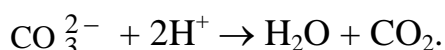
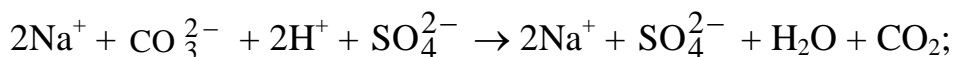
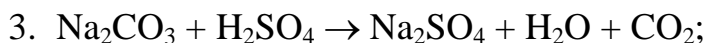
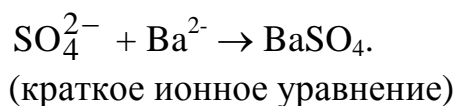
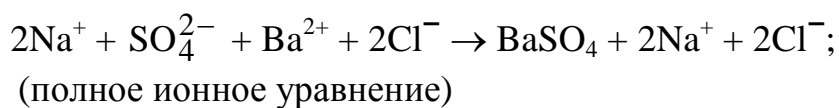
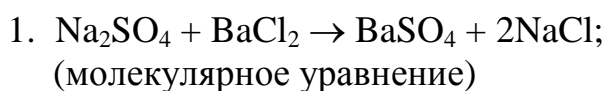
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

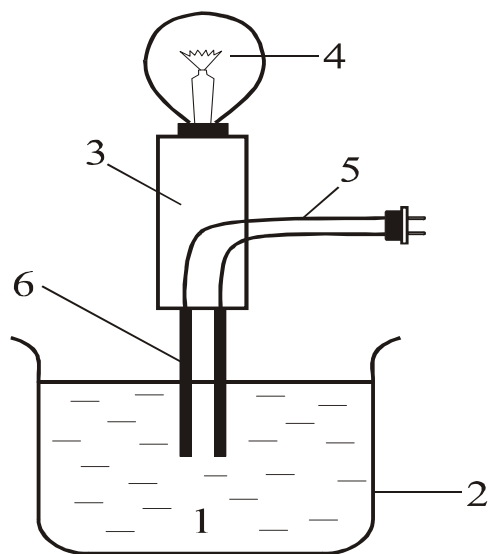


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не зажигается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить зажигание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### **9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот**

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### **9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита**

**Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

**Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### **9.2.5. Ионообменные реакции**

**Образование слабого электролита.** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

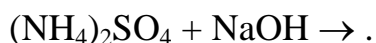
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

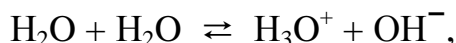
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

Индикатор	Среда (цвет и интервал рН)		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метилоранж	Оранжевый ( $4 > \text{pH} > 3,1$ ) Красный ( $\text{pH} < 3,1$ )	Желтый	Желтый
Лакмус	Красный ( $\text{pH} < 5$ )	Фиолетовый ( $8 > \text{pH} > 5$ )	Синий ( $\text{pH} > 8$ )
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-розовый ( $\text{pH} > 8$ ) Малиновый ( $\text{pH} > 9,8$ )

Часто пользуются индикаторной бумагой, на которую наносят индикатор. Универсальная индикаторная бумага может менять цвет в широком интервале рН, например, от  $\text{pH} = 1$  до  $\text{pH} = 14$ .

Второй способ – это определение рН с помощью прибора, он характеризуется высокой точностью. В лабораториях используют приборы рН-340, рН-262, ЭВ-74 и др.

Датчиком величины рН раствора (индикаторным электродом) служит стеклянный электрод, мембранная ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Внутри стеклянного электрода находится контактный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем хлорида серебра, опущенная в стандартный 0,1 М раствор HCl.

Разность потенциалов, возникающая на стеклянной мембране, является функцией разности концентрации ионов водорода в стандартном и исследуемом растворе. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом стандартного хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения (рис.5).

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель, с которыми связан датчик ДЛ-02, размещены в металлическом корпусе. Все ручки управления выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлен милливольтметр со шкалой  $\text{pH} = 1-14$ . Предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации измерения характеристик электродной системы при измерении температуры раствора. Настраивают рН-метр по буферным растворам.

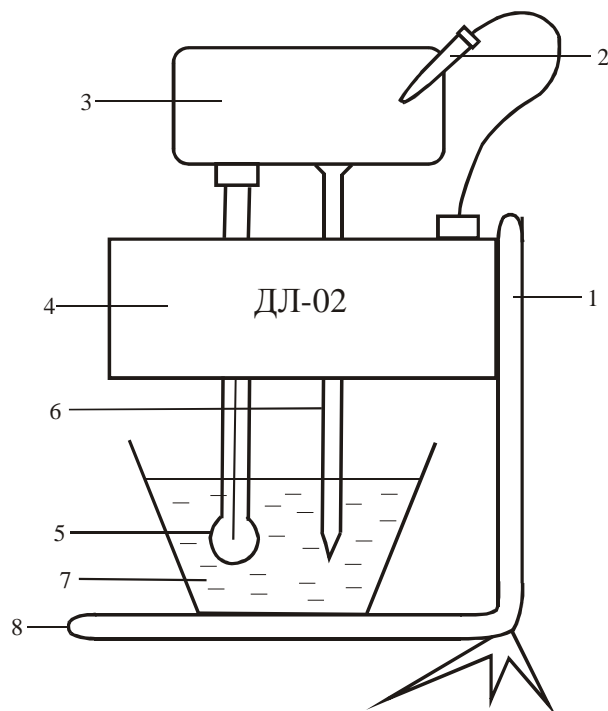


Рис. 5. Датчик ДЛ-02:

- 1 – штанга с треногой; 2 – стандартный хлорсеребряный электрод;  
 3 – бачок с насыщенным раствором КСl; 4 – защитные экраны;  
 5 – стеклянный электрод; 6 – электролитический ключ;  
 7 – стаканчик с исследуемым раствором; 8 – столик

### 10.1.3. Гидролиз солей

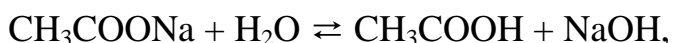
Гидролизом солей называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию малодиссоциируемых веществ.

В результате гидролиза солей меняется концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , поэтому растворы многих солей показывают кислую или щелочную реакцию среды.

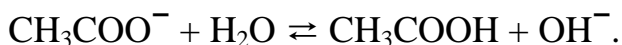
По отношению к гидролизу различают несколько типов солей:

1) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (протекает частично):

а) Анион слабой кислоты одновалентен:

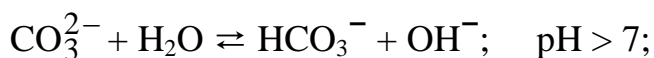
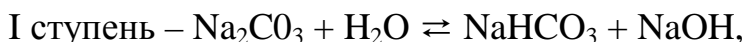


в ионном виде

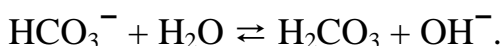
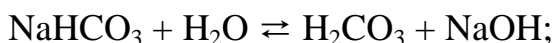


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

б) Анион слабой кислоты многовалентен, гидролиз протекает ступенчато:



II ступень обычно в нормальных условиях не протекает, она возможна в определенных условиях (нагревание, разбавление):

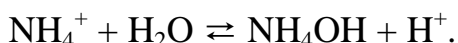
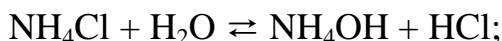


Количественной мерой гидролиза является константа гидролиза. Для первого типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}}}.$$

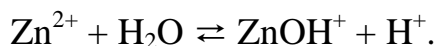
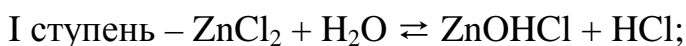
2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

а) Катион слабого основания одновалентен:

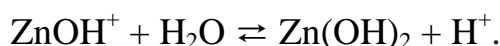


В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ , среда кислая.

б) Катион слабого основания многовалентен, гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по I ступени:



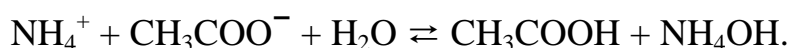
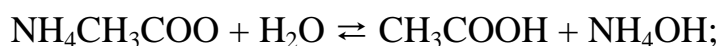
При определенных условиях (повышение температуры, разбавленные растворы) гидролиз может частично идти и по II ступени:



Для второго типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.осн}}}.$$

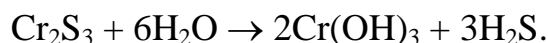
3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, протекает в значительной степени:



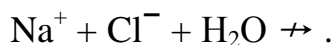
pH раствора близок к 7 и зависит от силы кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}} K_{\text{сл.осн}}}.$$

Иногда в случае образования осадка и газа гидролиз протекает до полного разложения соли, например:



4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, например:



Так как в продуктах реакции нет слабого электролита, то равновесие полностью смещено влево, т.е. гидролиз не происходит, раствор нейтрален, pH = 7.

## ***10.2. Экспериментальная часть***

### ***10.2.1. Приборы и реактивы***

Химические стаканы вместимостью 50 мл; pH-метр;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,1н),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (0,1 н),  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).



### ***10.2.2. Окраска индикаторов в различных средах***

Налить в шесть пробирок по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить в две из них раствор лакмуса, в две другие – метилоранж, в две последние – фенолфталеин (по несколько капель). Записать окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавить в пробирки с разными индикаторами по несколько капель щёлочи, в другие три пробирки – по несколько капель раствора соляной кислоты. Записать результаты в виде табл.7.

### ***10.2.3. Гидролиз солей. Определение рН среды с помощью рН-метра***

Вначале подготовить рН-метр к работе:

1. Подключить рН-метр в сеть 220 В с помощью сетевого шнура, включить прибор, повернуть ручку "Сеть" по часовой стрелке, при этом загорается контрольная лампочка. Прибору дать прогреться в течение 30 мин.

2. Ручку "Температура раствора" установить на значение температуры исследуемого раствора. Переключатель "Размах" зафиксирован в положении "15 рН".

3. Проверку и настройку рН-метра провести по одному из стандартных буферных растворов (например, с рН = 1,68; 3,56; 4,06; 6,86; 9,22). Применять буферный раствор, рН которого находится в том же диапазоне измерения, что и рН исследуемого раствора. Перед каждым погружением в стандартный или исследуемый раствор электроды тщательно промыть дистиллированной водой и чрезвычайно осторожно удалить избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. В стакан налить стандартный буферный раствор с соответствующим значением рН и опустить в него электроды.

4. Переключатель "Пределы измерения" установить на соответствующий диапазон измерения (например, в положение 1-2 рН, если буферный раствор имеет рН = 1,68 и т.д.). Переключатель "Размах" перевести в положение "ЗрН". Ручкой потенциометра "Еи" установить стрелку прибора на

деление шкалы, отвечающее значению рН стандартного раствора. Переключатель "Размах" установить снова в положение "15рН".

5. Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам: 4,06 – на диапазоне 2-5 рН; 6,88 – на диапазоне 5-8 рН; 9,22 – на диапазоне 8-11 рН. Проверить показания прибора по буферным растворам 1,66 и 9,22 рН на диапазоне 1-14 рН.

6. Для измерения рН исследуемого раствора поместить электроды в стакан, отметить показания стрелки по нижней шкале и после установления переключателей "Пределы измерений" и "Размах" на соответствующих диапазонах рН провести отсчет по верхней шкале прибора.

7. По окончании работы выключить прибор и отключить его от сети. Электроды промыть  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и оставить в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ . В пять стаканов налить по 10-15 мл: в первый стакан –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н), во второй –  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (1 н), в третий –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н), в четвертый –  $\text{ZnCl}_2$  (1 н), в пятый –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).

Измерить значения рН этих растворов с помощью рН-метра. Какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу? Составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.4. Взаимное усиление гидролиза солей***

К 5-6 каплям сульфата алюминия прибавить такой же объем карбоната натрия. Какой газ выделился и какой образовался осадок? Написать уравнение совместного гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.5. Влияние температуры на гидролиз***

К раствору ацетата натрия прилить 1-2 капли фенолфталеина. Заметить интенсивность окраски индикатора. Нагреть пробирку с раствором до кипения. Как изменилась интенсивность окраски индикатора? Объяснить полученный результат. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.3. Содержание отчета**

1. Название лабораторной работы.
2. Ее цель.
3. Отчет по опыту 10.2.2 представить в виде табл.7. Отчет по опыту 10.2.3 должен описывать устройство, принцип и порядок работы рН-метра, данные по рН различных солей представить в виде таблицы, составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  которого равна 10 моль/л ?
2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 6,3 ?
3. Определить рН растворов сильных электролитов:
  - а) 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha = 0,92$ );
  - б) 0,01 М раствора  $\text{KOH}$  ( $\alpha = 0,93$ ).
4. Определить рН 0,6 М раствора  $\text{HCl}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ).
5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Указать характер среды водных растворов этих солей.
6. Рассчитать константу гидролиза и рН водных растворов следующих солей:
  - а) 0,2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
  - б) 0,05 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## 11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с особенностями окислительно-восстановительных реакций, с важнейшими окислителями и восстановителями, приобрести навыки расстановки коэффициентов двумя методами.

#### *11.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР). Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который определяется числом общих электронных пар, смещенных от одного элемента (знак «плюс») к другому (знак «минус»). Если электронные пары не смещены, степень окисления равна нулю.

Процесс отдачи электронов в химическом процессе, приводящий к повышению степени окисления элемента, называется окислением, а элемент, теряющий электроны, – восстановителем. В роли восстановителей могут выступать нейтральные атомы металлов (K, Na, Al, Mg, Zn и др.), элементарные отрицательные ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  и др.), а также сложные анионы, молекулы, катионы металлов, в которых элемент проявляет одну из низких степеней окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.п.).

Процесс принятия электронов, приводящий к понижению степени окисления элемента, называется восстановлением, а элемент, принимающий электроны, – окислителем. В роли окислителя выступают простые вещества, образованные неметаллами ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , S и др.); катионы металлов, проявляющие одну из высоких степеней окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$  и др.), а также сложные анионы, содержащие элемент с максимальной степенью окисления ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  и т.п.).

Для расстановки коэффициентов в ОВР необходимо помнить основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

- 1) без процесса окисления невозможен процесс восстановления;
- 2) количество потерянных электронов должно быть равно количеству принятых;
- 3) количество одноименных атомов в левой части уравнения должно быть равно количеству таких же атомов в правой части этого уравнения .

Существует два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций ).

Последовательность решения ОВР методом электронного баланса такая.

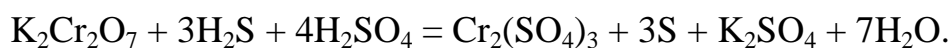
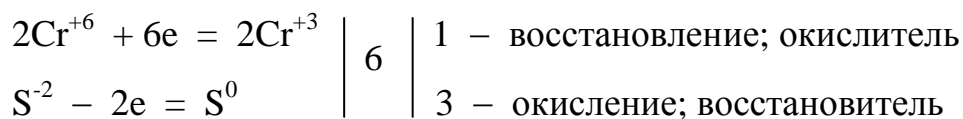
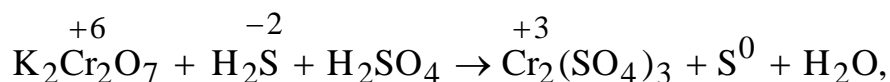
1. Определение степени окисления всех элементов в левой и правой частях схемы реакции и выявление элементов, изменивших степень окисления.

2. Составление схемы перехода электронов, нахождение окислителя и восстановителя.

3. Подобрать множители так, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым.

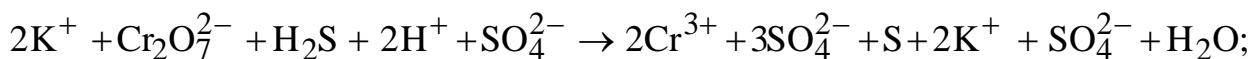
4. Расстановка коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления, затем – перед элементами, не изменившими степени окисления: катионами металлов, анионами кислотных остатков, атомами водорода. Проверка правильности решения – по числу атомов кислорода.

Например:

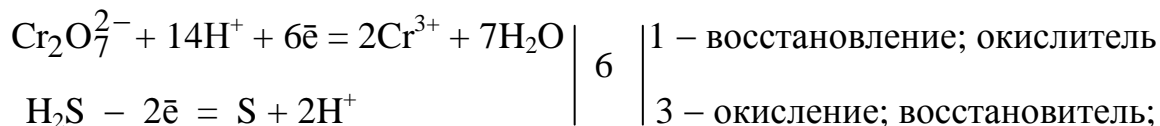


Особенности электронно-ионного уравнения заключаются в том, что подбор коэффициентов производится на основании составления полуреакций процесса окисления и восстановления. Для этого составляются:

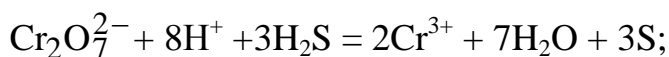
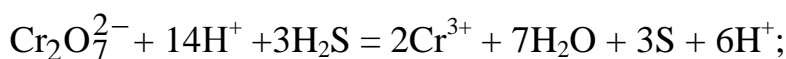
1) ионное уравнение реакции с учетом силы электролита и растворимости веществ:



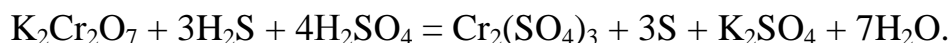
2) полуреакции:



3) ионное уравнение с коэффициентами:



4) полное молекулярное уравнение:



Для составления полуреакций необходимо знать правила стяжения:

1. В кислой среде недостаток кислорода компенсируется молекулами воды; в противоположной стороне ставятся катионы водорода.

2. В щелочной среде недостаток кислорода восполняется ионами  $\text{OH}^-$ , в противоположной стороне записывается вода.

3. В нейтральной среде:

а) если кислорода меньше слева, то применяется правило кислой среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{H}^+$ );

б) если кислорода меньше справа, то применяется правило щелочной среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{OH}^-$ ).

## **11.2. Экспериментальная часть**

### **11.2.1. Приборы и реактивы**

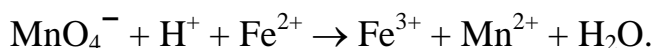
0,5 н растворы веществ:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ ; 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 н  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

### **11.2.2. Окисление ионов $\text{Cr}^{3+}$ перекисью водорода**

В пробирку налить 2-4 капли раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , прибавлять раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока выпавший первоначально осадок не растворится. К полученному хромиту в щелочной среде добавить несколько капель раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагреть до изменения окраски. Составить схему реакции и уравнять одним из методов. Сделать вывод о влиянии степени окисления на функцию восстановителя.

### **11.2.3. Окисление ионов $\text{Fe}^{2+}$ ионами $\text{MnO}_4^-$ в кислой среде**

В пробирку налить 5-6 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и столько же раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем по каплям прилить раствор соли железа  $\text{FeSO}_4$  до полного обесцвечивания раствора. Реакция выражается схемой:



В обесцвеченный раствор добавить несколько капель раствора роданида калия  $\text{KCNS}$ . Появление кроваво-красной окраски, характерной для раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , доказывает, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окислились в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Составить полное уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

### **11.2.4. Окислительные свойства дихромата калия**

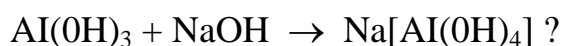
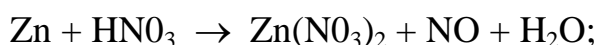
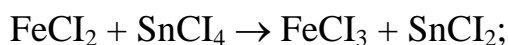
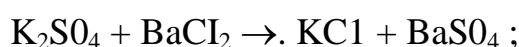
В четыре пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавить такой же объем раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). В первую пробирку прилить 4-5 капель раствора соли железа  $\text{FeSO}_4$ , во вторую – 4-5 капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в третью – 4-5 капель нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , в четвертую – 4-5 капель иодида калия  $\text{KI}$ .

### 11.3. Содержание отчета

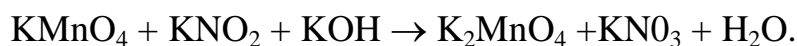
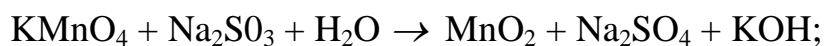
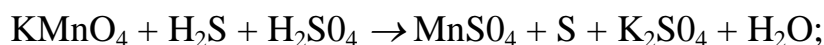
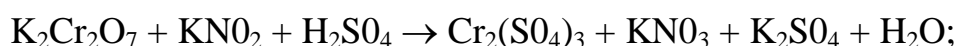
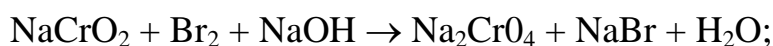
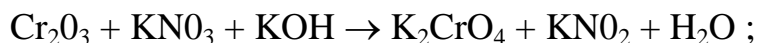
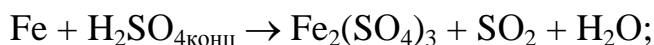
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 11.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

I. Какие из перечисленных реакций можно отнести к окислительно-восстановительным:



2. Уравнять следующие схемы химических реакций :



3. Рассчитать, сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с помощью 30 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$ .

4. Определить, какой объем 0,2 М раствора  $\text{I}_2$  можно восстановить 4 г  $\text{H}_2\text{S}$ .



## 12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Цель работы:** ознакомиться с работой гальванических элементов.

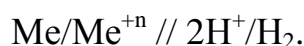
#### 12.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

При погружении металла в раствор на поверхности раздела возникает разность потенциалов за счет гидратации ионов металла и перехода их в раствор:

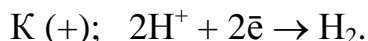
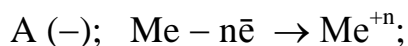


Разность потенциалов возникающего двойного электрического слоя называется электродным потенциалом, а после установления равновесия – равновесным электродным потенциалом. Его величина зависит от восстановительной активности металла, энтальпии гидратации, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Определить величину электродного потенциала металла прямым измерением невозможно. Поэтому используют компенсационный метод измерения. Для этого составляют гальванический элемент из исследуемого металла, погруженного в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормального водородного электрода.

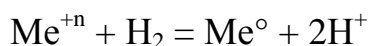
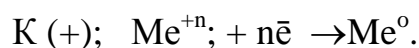
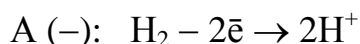
Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в энергию электрическую, называется гальваническим элементом. Электродный потенциал нормального водородного электрода принимается за нуль. Разность потенциалов гальванического элемента, у которого один полуэлемент – стандартный водородный электрод, а другой – металл в растворе своей соли, принимается за стандартный электродный потенциал металла ( $E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ). Схема гальванического элемента изображается так:



Если металл активный, то он выполняет роль анода, а водородный электрод – роль катода:



Стандартный электродный потенциал такого металла принимается со знаком "минус", а для металла, выполняющего роль катода, – со знаком "плюс".



Располагая металлы по возрастанию их стандартных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжения металлов:

Li/Li <sup>+</sup>	K/K <sup>+</sup>	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Na/Na <sup>+</sup>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>
-3,02	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,05	-0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	
-0,44	-0,25	-0,13	-0,126	0	+0,34	+0,8	

Чем более отрицательный потенциал, тем сильнее восстановительные свойства металлов. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем более сильными окислителями являются ионы металла.

При работе гальванических элементов роль анода выполняет металл, расположенный в ряду напряжений левее, а катода – правее. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – потенциал металла, помещенного в раствор своей соли, В;

E<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – число электронов, участвующих в данной электродной полуреакции;

C – концентрация ионов металла, моль/л.

ЭДС гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} .$$

## **12.2. Экспериментальная часть**

### **12.2.1. Приборы и реактивы**

Два батарейных стакана вместимостью по 200 мл, медная и цинковая пластины, U-образная трубка, заполненная раствором KCl с агар-агаром, потенциометр Р-307, нормальный элемент Вестона, растворы CuSO<sub>4</sub> (1 М), ZnSO<sub>4</sub> (1 М), CuSO<sub>4</sub> (0,1 М), ZnSO<sub>4</sub> (0,1 М).

### **12.2.2. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля**

1. Собрать гальванический элемент по схеме (рис.6):



Для этого сосуды промыть дистиллированной водой и наполнить до метки: один сосуд – 1 М раствором ZnSO<sub>4</sub>, другой – 1 М раствором CuSO<sub>4</sub>. Вставить в раствор ZnSO<sub>4</sub> цинковый электрод, а в раствор CuSO<sub>4</sub> -медный, растворы соединить электролитическим мостиком.

2.К зажимам 1 (X<sub>1</sub>) или 2 (X<sub>2</sub>) подключить электроды исследуемого элемента, соблюдая полярность .

3. Переключатель 21 установить в положение X<sub>1</sub> или X<sub>2</sub> в зависимости от того, к каким зажимам подключены электроды исследуемого элемента.

4. Включить дополнительное сопротивление нажатием кнопки 18 и последовательным вращением ручек 6, 7, 8, 9, 10, 11 декадных переключателей произвести грубое уравнивание (компенсирование) ЭДС исследуемого элемента до установления стрелки гальванометра в нулевое положение.

5. Выключают кнопку 18 и включают кнопку 19, последовательным вращением указанных выше ручек декадных переключателей производят точное уравнивание ЭДС исследуемого элемента.

6. Значение ЭДС исследуемого элемента отсчитывают по цифрам в окошках 12-17. Для этого цифровые значения в окошках умножают на множитель, стоящий у окошка, и полученные данные суммируют.

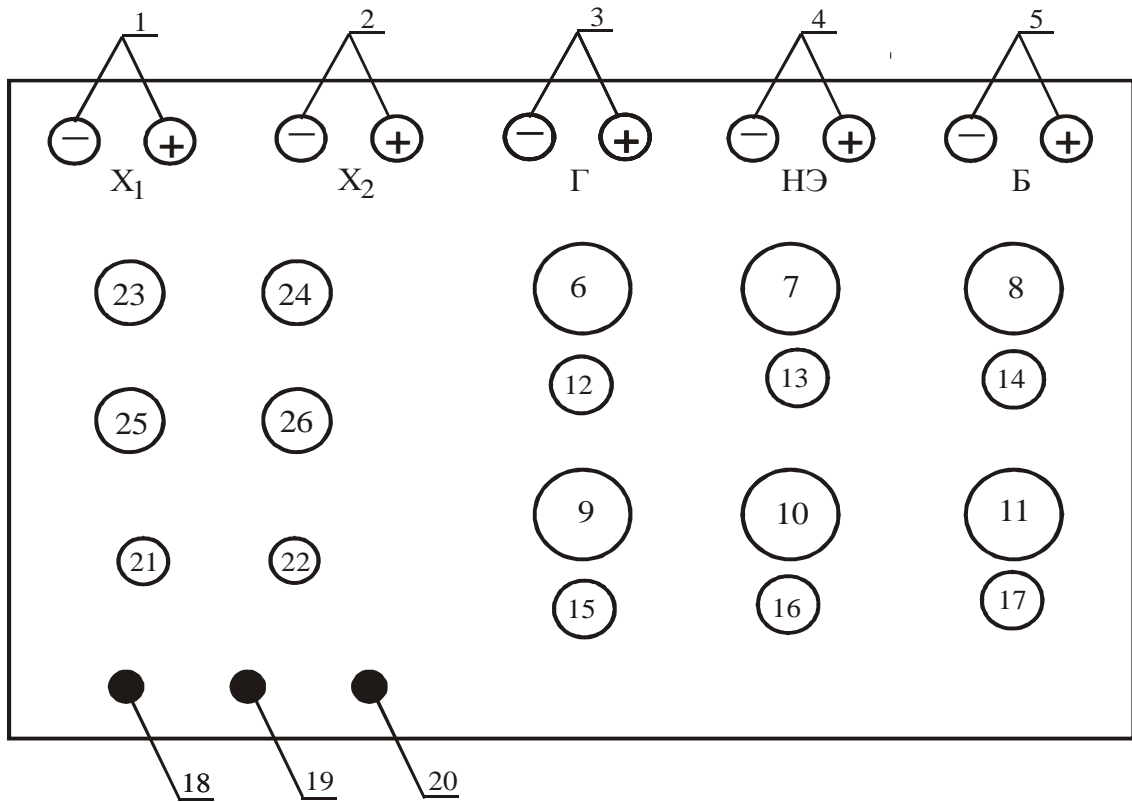


Рис. 6. Панель потенциометра Р-307:

1 и 2 – зажимы исследуемого гальванического элемента ( $X_1$  и  $X_2$ ); 3 – зажимы гальванометра; 4 – зажимы нормального элемента (НЭ); 5 – зажимы батарей (Б); 6-11 – ручки декадных переключателей; 12-17 – числовые значения ЭДС для шести декадных сопротивлений; 18 – кнопка для включения дополнительного сопротивления; 19 – кнопка для включения декадных сопротивлений; 20 – кнопка для успокоения колебания стрелки гальванометра; 21 – ручка переключателя для включения нормального элемента и исследуемого элемента; 22 – ручка переключателя для установки числового значения ЭДС нормального элемента при заданной температуре; 23 и 24 – ручки для грубой настройки потенциометра по рабочему току; 25 и 26 – ручки для точной настройки потенциометра по рабочему току

Результаты измерения заносят в табл.8.

Таблица 8

Элемент	ЭДС элемента, В		Ошибка	
	$E_{\text{экс}}$	$E_{\text{теор}}$	абсолютная	относительная
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1 М)//CuSO <sub>4</sub> (1 М)/Cu				
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (0,1 М)//CuSO <sub>4</sub> (0,1 М)/Cu				

7. Из сосуда выливают 1 М раствор ZnSO<sub>4</sub> и 1 М раствор CuSO<sub>4</sub>, электроды промывают дистиллированной водой, а затем сосуда заполняют до метки 0,1 М растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. ЭДС элемента измеряют компенсационным методом.

### **Обработка результатов**

1. Вычислить теоретическое значение ЭДС элементов, приведенных в таблице, по уравнению Нернста.

2. Вычислить абсолютную ошибку по формуле  $\Delta E = E_{\text{экс}} - E_{\text{теор}}$ .

3. Рассчитать относительную ошибку ЭДС элемента по уравнению

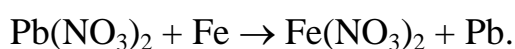
$$\% \Delta E = \frac{\Delta E \cdot 100}{E_{\text{теор}}}$$

### **12.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **12.4. Задачи для самостоятельного решения**

I. Написать схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит окислительно-восстановительная реакция:



2. При какой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала (ответ 0,3 моль/л)?

3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,236 В. Вычислить концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  (в молях на литр).

4. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, в котором  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л, а  $[Ni^{2+}] = 0,1$  моль/л.

5. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

6. При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (моль на литр) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода ?

7. Какой гальванический элемент называется концентрационным ? Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы  $AgNO_3$ .

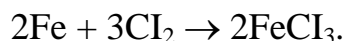
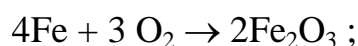
## 13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть механизм и условия протекания электрохимической коррозии, провести сравнение с химической коррозией.

### *13.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

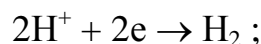
Коррозией называют разрушение металла под действием окружающей среды. Коррозия по механизму протекания делится на химическую и электрохимическую. Химическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролита-

ми. Почти все металлы при повышенной температуре реагируют с кислородом, галогенами, серой, сернистым газом. Примеры химической коррозии:

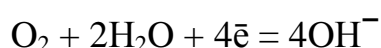


Большинство металлов, соприкасаясь с электролитом – водными растворами солей, кислот, оснований, способны проводить электрический ток. Так как в машиностроении применяются неоднородные металлы (сплавы), содержащие примеси, то создаются условия для работы гальванического элемента. В возникшей микрогальванопаре роль анода выполняет участок с более отрицательным электродным потенциалом, а катода – с более положительным потенциалом. Анодные участки гальванических пар подвергаются разрушению, а на катодных участках происходит восстановление окислителей – деполяризаторов. Наиболее часто встречаются два вида катодного процесса:

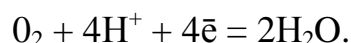
1) восстановление ионов водорода – коррозия с водородной деполяризацией:



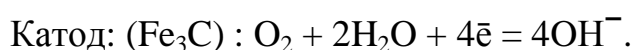
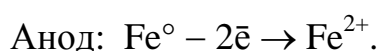
2) восстановление молекул кислорода в нейтральной, щелочной средах:



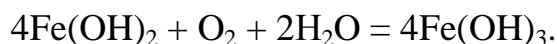
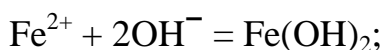
и в кислой среде:



Это коррозия с кислородной деполяризацией. Типичным случаем коррозии с поглощением кислорода может служить ржавление технического железа (чугунов) во влажном воздухе. Роль анода выполняет железо,  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44\text{В}$ , а катода – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , электродный потенциал которого более положителен.



Продуктом коррозии является гидроксид железа (II), постепенно окисляющийся до гидроксида железа (III):



Все применяемые способы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- 1) различные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- 2) обработка среды, в которой находится металл (ингибиторы);
- 3) электрохимические методы (протекторная, катодная защиты).

## ***13.2. Экспериментальная часть***

### ***13.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы: HCl (0,1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2н), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; металлы: Zn, Cu, Al, Fe, Sn.

### ***13.2.2. Влияние образования гальванической пары на коррозию металла***

1. Налить в пробирку немного 0,1н раствора соляной кислоты и погрузить в него кусочек цинка. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к цинку. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе проволочкой к цинку и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии. В каком случае процесс протекает интенсивнее?

2. Налить в пробирку немного 2н раствора серной кислоты и погрузить в него кусочек алюминия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к алюминию. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе про-



волочкой к алюминию и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии.

### ***13.2.3. Коррозия оцинкованного и луженого железа***

В две пробирки налить до половины объема дистиллированной воды и добавить по 5-6 капель 2н раствора серной кислоты и красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  (эта соль является чувствительным реактивом на присутствие в растворе ионов  $Fe^{2+}$ , с которыми образует интенсивное окрашенное соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – турнбулеву синь). В одну из пробирок опустить железную проволоку, соединенную с цинком, в другую – железную проволоку, соединенную с оловом. Наблюдать через некоторое время изменение окраски в одной из пробирок. Чем это объясняется? Почему в другой пробирке синее окрашивание не появляется? Составить уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

### ***13.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***13.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Чем отличается коррозия технического железа в кислой среде от коррозии его в нейтральной среде?
2. Какие металлы интенсивно разрушаются в щелочной среде?
3. Как протекает коррозия железа, покрытого никелем, в атмосфере при нарушении целостности покрытия?
4. В каком случае коррозия протекает интенсивнее: при контакте железа с никелем или с оловом, в нейтральной или кислой средах?

5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром ? Почему ? Составить уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии ?

6. Составить уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары «алюминий-железо». Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях ?

7. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии ?

8. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты стального корпуса судна: магний, алюминий, медь ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии ?

9. Как происходит атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия ? Составить уравнения анодного и катодного процессов.

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях ?

## **14. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13**

### **ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

**Цель работы:** рассмотреть процессы, протекающие при электролизе на металлических и инертных электродах.

#### **14.1. Краткие теоретические сведения [1; 2, с.293-304]**

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием внешнего источника постоянно-

го тока. Сущность процесса электролиза заключается в восстановлении на катоде и в окислении на аноде. Электроды, на которых происходит разряд ионов, могут быть нерастворимыми (графит, платина) и растворимыми (цинк, медь, никель).

Различают электролиз растворов и расплавов. Рассмотрим электролиз водного раствора соляной кислоты, осуществляемый в электролизере (рис.7).

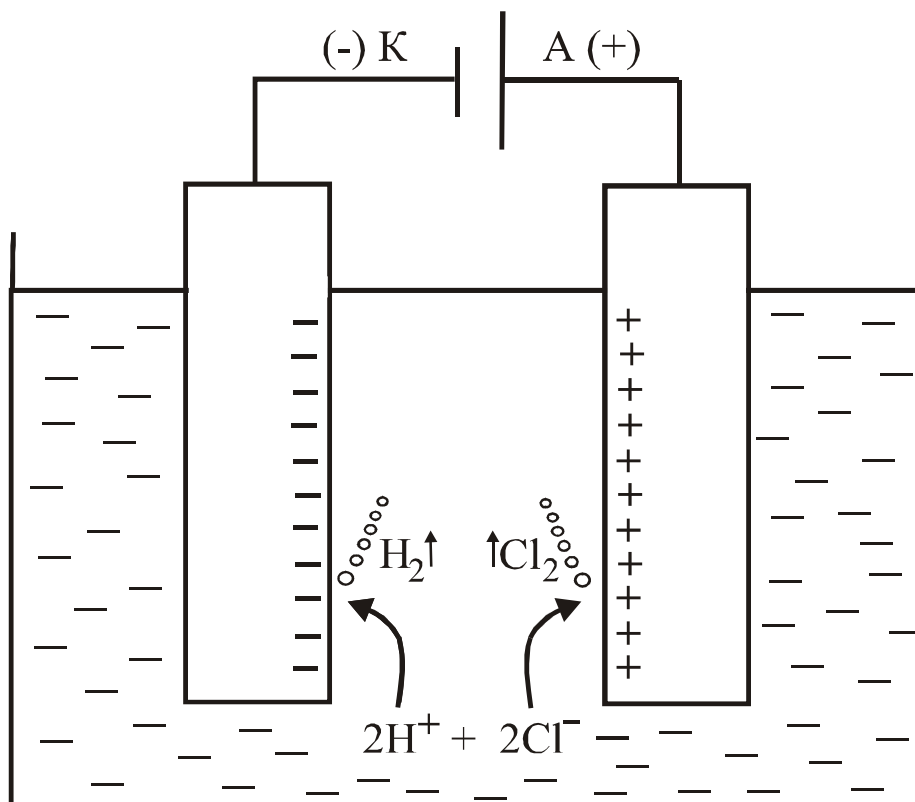
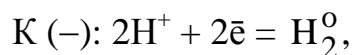
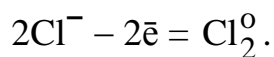


Рис.7. Электролизная ванна

Катионы водорода, образующиеся при диссоциации соляной кислоты ( $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются:



а ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , притягиваясь к аноду, отдают ему электроны и окисляются:



Разность потенциалов, равная по величине ЭДС возникшего гальванического элемента, которую необходимо приложить извне для того, чтобы начал протекать электролиз, называется напряжением разложения ( $E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$ ). Дополнительное напряжение, которое необходимо приложить для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением  $\eta$ . Последнее вызывается затрудненностью разрядки того или иного иона при данных условиях электролиза. Оно зависит от природы ионов, материала электрода, состояния поверхности электрода, состава электролита, температуры и других факторов:

$$\eta = E_{\text{разл}}^{\text{реальн}} - E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$$

При разрядке ионов металлов перенапряжение – очень малая величина. Значительных величин оно достигает при разрядке водорода и кислорода. Последовательность разрядки ионов при электролизе такова:

1. На катоде – в первую очередь восстанавливаются ионы с более положительным потенциалом разложения (в силу высоких значений перенапряжения выделения водорода становится возможным восстановление из водных растворов всех металлов, стоящих в ряду напряжений после алюминия).

2. На аноде – окисляются частицы, имеющие более отрицательный потенциал разложения, в такой последовательности:

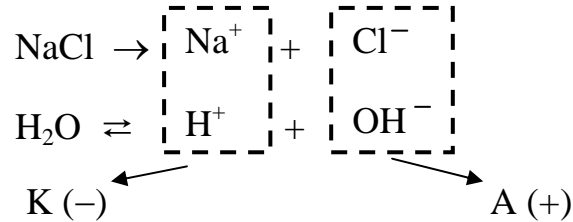
	$S^{2-}/S^0$ ;	$2I^-/I_2^0$	$2Br^-/Br_2^0$	$2Cl^-/Cl_2^0$	$2OH^-/O_2^0 + 4H^+$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	0,48	0,53	1,07	1,36	1,7

	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$2F^-/F_2^0$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	2,01	2,5	2,6	2,85

То есть из водного раствора могут окисляться на аноде только ионы бескислородных кислот, ионы кислородсодержащих кислот и ион фтора в

присутствии воды не окисляются. В случае растворимого анода окисляется материал анода.

Например, электролиз водного раствора NaCl (электроды нерастворимые, из графита) записывается так:



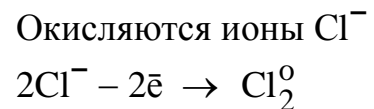
$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+}^{\circ} = -2,72 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}}^{\circ} = 1,36 \text{ В};$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{H}^+];$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,7 \text{ В}$$

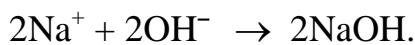
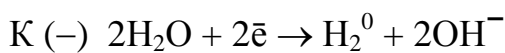
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} = 0,00 + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В};$$



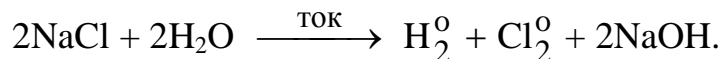
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} + \eta_{\text{H}_2}(\text{С});$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = -0,41 - 0,6 = -1,01 \text{ В}.$$

Восстанавливаются ионы водорода, но так как их мало, восстанавливается вода:



Итоговое уравнение электролиза –



Количество выделившегося на электроде вещества легко определяется на основании законов Фарадея. Математическое выражение законов Фарадея записывается в виде уравнения

$$m = \mathcal{E}_m \frac{I t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$\mathcal{E}_m$  - эквивалентная масса вещества, г/моль;

$I$  – сила тока, А;

$t$  - время электролиза, с;

$F$  – число Фарадея,

$$F = N_A \bar{e} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

## 14.2. Экспериментальная часть

### 14.2.1. Приборы и реактивы

U-образная трубка (рис.8); два угольных электрода, один электрод медный; 0,5 М растворы  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

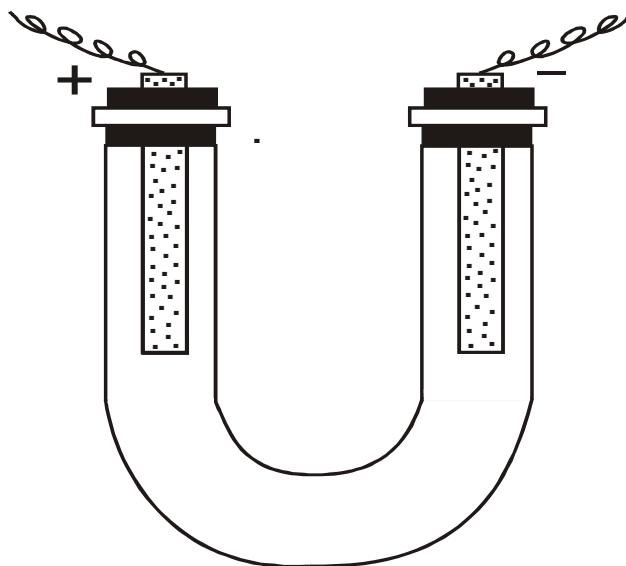


Рис.8. Прибор для электролиза (угольные электроды)

### 14.2.2. Электролиз раствора хлорида меди

Налить в U-образную трубку раствор хлорида меди (II), вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Рассмотреть продукты электролиза. Как изменился катод? В колено трубки, где находится анод, прилить 2-3 капли раствора, содержащего крахмал и иодид калия. Что наблюдается? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. После опыта электроды тщательно вымыть.

### ***14.2.3. Электролиз раствора иодида калия***

Налить в U-образную трубку 0,5 М раствор KI, к которому прибавить 3-4 капли фенолфталеина. Вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Какой газ выделяется на катоде? От чего изменилась окраска фенолфталеина в катодном пространстве? В анодное пространство ввести 2-3 капли раствора крахмала. Как изменяется его окраска? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.2.4. Электролиз раствора сульфата натрия***

В U-образную трубку налить 0,5 М раствора сульфата натрия, к которому прибавлено 3-4 капли раствора нейтрального лакмуса. Погрузить в оба колена трубки угольные электроды, пропускать ток 5-10 мин. Наблюдать выделение пузырьков газа на электродах и изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемые изменения окраски индикатора. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Электроды промыть.

### ***14.2.5. Электролиз раствора серной кислоты с медным анодом***

В U-образную трубку налить 1 М раствор  $H_2SO_4$ , опустить в одно колено трубки угольный электрод, в другое – медный. Угольный электрод соединить с катодом, а медный – с анодом источника тока. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Наблюдать выделение газа на катоде. Почему в растворе электролита появляется голубая окраска? Что происходит с анодом? Какой металл начинает осаждаться на катоде через определенный промежуток времени? Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Рисунки приборов.

### ***14.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе водных растворов солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , если электроды угольные?
2. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , если: а) анод и катод – из угля; б) катод – из угля, анод – из меди?
3. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равны объемы газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде ?
4. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 40 мин, если сила тока равна 1,2 А ?
5. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор  $\text{AgNO}_3$  для выделения 0,27 г серебра ?
6. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за один час выделяет 0,55 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу металла.
7. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора  $\text{KOH}$  в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А ? Объем газа измерен при  $27^\circ\text{C}$  и  $1,0173 \cdot 10^5$  Па.
8. Составить уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ . Вычислить массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).



9. При электролизе растворов  $MgSO_4$  и  $ZnCl_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном катоде выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделилась на другом катоде, на анодах ?

10. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия ?

11. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $AgNO_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 40 мин? Составить уравнения процессов, происходящих на графитовом катоде и серебряном аноде.

12. При электролизе водного раствора  $Cr_2(SO_4)_3$  током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводился электролиз ?

## 15. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с методами получения и важнейшими свойствами комплексных соединений.

#### *15.1. Краткие теоретические сведения [1, с.582-606]*

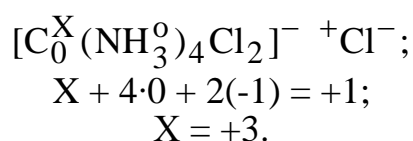
Комплексными называются соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Примерами могут служить: тетраамин меди (II) гидроксид  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , гексагидроксоалюминат натрия  $Na_3[Al(OH)_6]$ .

Центральный ион ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) называется комплексообразователем. Лучшие комплексообразователи – это ионы и атомы d-, f- и некоторых p-элементов.

Частицы, координирующиеся вокруг комплексообразователя, называются лигандами. Ими могут быть нейтральные молекулы (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO и др.); отрицательно заряженные ионы (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и частицы более сложного состава или сочетание отрицательно заряженных ионов и нейтральных молекул. В случае нейтральных лигандов комплекс является катионным: [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>, в случае отрицательных – анионным K<sub>2</sub><sup>+4</sup>[PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Комплекс может быть нейтральным [Fe<sup>0</sup>(CO)<sub>5</sub>]<sup>0</sup>, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>0</sup>.

Число лигандов зависит от химической природы комплексообразователя и лигандов, соотношения радиусов центрального атома и лигандов, их зарядов и называется координационным числом (КЧ). Более часто встречаются КЧ=2, 4, 6 (соответственно с симметрией линейной, тетраэдрической, октаэдрической). Так, КЧ = 2 имеют Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>; КЧ=4 – Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>; КЧ=6 – Al<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и др.

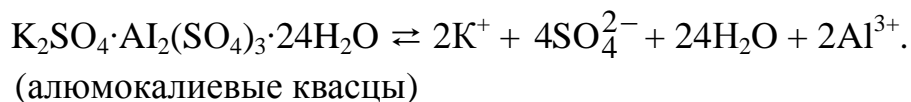
Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу. Частицы, не вошедшие в состав комплексного иона, составляют внешнюю сферу. Для определения заряда комплексообразователя необходимо определить заряд внешней сферы, затем установить заряд лигандов:



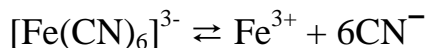
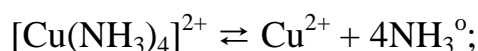
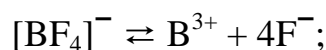
При растворении комплексного соединения в воде происходит диссоциация по месту ионной связи (сильный электролит, α > 30 %):



При диссоциации двойных солей в растворе обнаруживаются все составляющие ионы:



Однако комплексные ионы обладают различной степенью прочности. В зависимости от этого происходит диссоциация комплексного иона:



(по типу слабых электролитов, ступенчато).

Количественно диссоциация комплексного иона описывается константой нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3^0]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-14};$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^4}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-44}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион. В данном случае комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  более прочен, чем ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### ***15.2. Приборы и реактивы***

Растворы:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ (конц),  $\text{KI}$  (2н),  $\text{NaOH}$  (2н),  $\text{NH}_4\text{OH}$ (конц),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , изоамиловый спирт.

### ***15.3. Образование катионного комплекса***

Налить в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака в воде до полного растворения осадка вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Отметить цвет осадка и окраску полученного раствора. Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.4. Образование комплексного аниона**

Налить в пробирку несколько капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить немного раствора  $\text{KI}$ , к образовавшемуся осадку  $\text{HgI}_2$  добавить избыток иодида калия до полного растворения осадка вследствие образования комплексного аниона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Отметить изменение цвета. Написать молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.5. Электролитическая диссоциация комплексных соединений и двойных солей**

В одну пробирку внести 4-5 капель желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в другую – 4-5 капель раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В обе пробирки влить по 1-2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В какой из пробирок выпал черный осадок  $\text{FeS}$ ? Для проверки наличия в растворе двойной соли иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaOH}$  (2н) и нагреть на слабом пламени горелки. Поднести к отверстию пробирки (не касаясь ее краев) красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  проверить раствором хлорида бария. Появляется ли белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ? Написать уравнения электролитической диссоциации двойной и комплексной соли. Какой вывод можно сделать из этого опыта?

#### **15.6. Сравнение прочности комплексных ионов**

Налить в пробирку немного раствора  $\text{CoCl}_2$  и прибавить к нему несколько капель концентрированного раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Наблюдать появление синей окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .

Разбавляя понемногу раствор водой, заметить возвращение розовой окраски. Чем объясняется такое изменение цвета? Согласуется ли вывод со

значением константы нестойкости иона  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  ( $K_n = 2 \cdot 10^{-5}$ ) ? Прилить к раствору комплексной соли немного изоамилового спирта, энергично встряхнуть. Образуется синее кольцо над розовым раствором. Как объясняется наблюдаемое ? Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

### 15.7. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 15.8. Упражнения для самостоятельной работы

1. Определить степень окисления и координационное число комплекссообразователя в следующих комплексных соединениях:

- а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$  ;
- б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  ;
- в)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$  ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений:

- а)  $[\overset{+3}{\text{Bi}}\text{I}_4]$  ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$  ;
- б)  $[\overset{+2}{\text{Pd}}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Hg}}\text{Br}_4]$ ;
- в)  $[\overset{+3}{\text{Au}}\text{Cl}_4]$ ,  $[\overset{+}{\text{Ag}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .

3. Написать координационные формулы следующих соединений, комплекссообразователь которых имеет координационное число, равное шести:

- а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ ;  
 б)  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4(\text{NH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

4. Написать уравнения электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Написать выражение константы нестойкости для комплексных ионов:

- а)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ;  
 б)  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;  
 в)  $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

5. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CuSO}_4$ ;  
 б)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{FeSO}_4$ ;  
 в)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{AgNO}_3$ ,

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

6. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{CN}^-$  больше? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

7. Написать выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$ . Зная, что они соответственно равны  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , указать, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов  $\text{Ag}^+$ .

## 16. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** ознакомиться со свойствами типичных металлов.

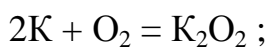
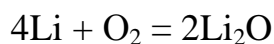
#### 16.1. Краткие теоретические сведения [1, с.530-542; 2, с.241-225]

Металлы – это химические элементы, имеющие на внешнем энергетическом уровне небольшое количество электронов, а поэтому способные выступать в роли восстановителя. Металлами являются элементы s-, d-, f-семейств (кроме водорода и гелия), а также некоторые p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb).

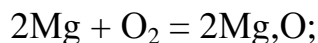
Химическая активность металла зависит от строения его атома и значения электродного потенциала металла, т.е. от положения его в ряду напряжения (см. лабораторную работу 11).

**Отношение металлов к кислороду воздуха и к другим окислителям.** По отношению к кислороду металлы можно разделить на четыре основные группы:

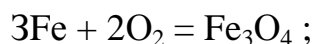
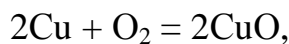
а) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха при обычных условиях и образующие оксиды и пероксиды (щелочные и щелочно-земельные металлы):



б) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха с образованием тонкой оксидной пленки, которая защищает металл от дальнейшего окисления (Mg, Al, Co, Ni, Cr, Zn):

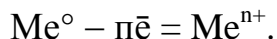


в) металлы, окисляющиеся только при нагревании (Fe, Cu, Hg и др):

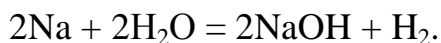


г) металлы, которые не окисляются кислородом воздуха (Ag, Au, Pt, Ir).

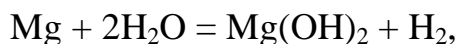
Металлы могут соединяться при определенных условиях с галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и другими простыми веществами. Во всех этих реакциях металл выступает в роли восстановителя:



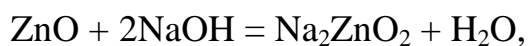
**Отношение металлов к воде.** Активные (щелочные и щелочно-земельные) металлы разлагают воду с выделением водорода и образованием щелочей при обычных температурах:



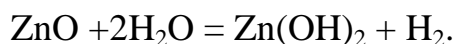
Менее активные металлы, защищенные оксидной пленкой, при обычных условиях практически не вытесняют водород в результате образования плохо растворимых гидроксидов. Взаимодействие возможно либо при нагревании:



либо при снятии оксидной пленки с помощью щелочи, если гидроксид амфотерен:



тогда



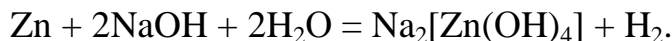
Полученный гидроксид растворяется в щелочи:



и не препятствует протеканию реакции металла с водой.

Металлы малоактивные, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Hg, Ag, Au), а также близко расположенные к водороду (Sn, Pb), не вытесняют его из воды.

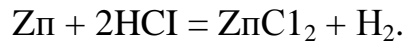
**Отношение металлов к водным растворам щелочей.** С растворами щелочей реагируют металлы, оксиды, гидроксиды которых носят амфотерный характер (Zn, Al, Sn и др.). Механизм взаимодействия практически был рассмотрен на примере растворения цинка. Итоговое уравнение имеет вид





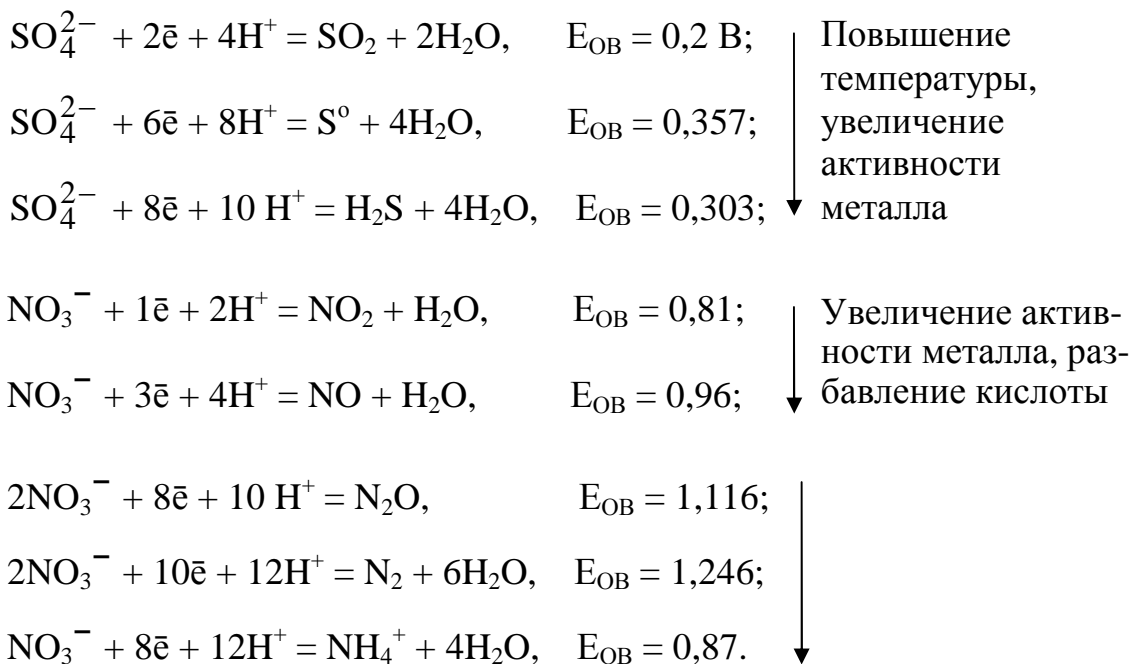
**Отношение металлов к кислотам.** Кислоты можно разделить на две группы по отношению к металлам:

1. Кислоты, в которых роль окислителя выполняют ионы водорода ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ), а поэтому реагируют они с выделением водорода только с металлами, стоящими в ряду напряжения левее водорода. Это растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленной и других кислот, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированной и  $\text{HNO}_3$  разбавленной и концентрированной:



2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная и  $\text{HNO}_3$  концентрированная и разбавленная, в которых роль окислителя выполняет ион кислотного остатка.

Продукты восстановления зависят от активности металлов, температуры, степени разбавления кислоты:



Такие металлы, как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ , пассивируются под действием холодных концентрированных серной и азотной кислот:

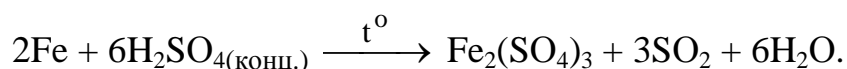


В результате образования оксидной пленки дальнейший процесс невозможен.

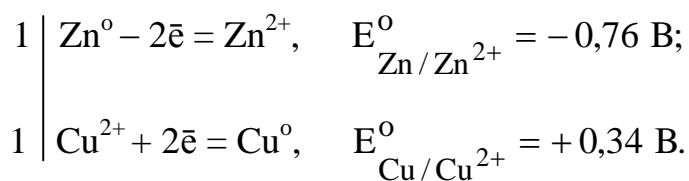
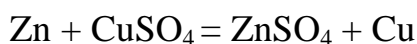
Такие металлы растворяются либо в кислотах средней концентрации:



либо при нагревании:



**Отношение металлов к растворам солей.** Металлы, стоящие левее в ряду напряжения, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей, так как первые имеют более отрицательное значение электродного потенциала:



## **16.2. Экспериментальная часть**

### **16.2.1. Приборы и реактивы**

Фарфоровая чашка, воронка, щипцы, пробирки, спиртовая горелка, держатели, металлический натрий, магний, алюминий, цинк, железо, медь (в гранулах, стружках или в порошке), фенолфталеин (спиртовый раствор), 2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированная, HNO<sub>3</sub> (ρ = 1,4), HNO<sub>3</sub> (1:1), 40%-й раствор NaOH, растворы CuSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### **16.2.2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха**

а) Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель, взять тигель щипцами и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Взять щипцами кусочек магниевой ленты и зажечь ее в пламени горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

### **16.2.3. Действие воды на металлы**

В три пробирки налить по 1-2 мл воды и по 2-3 капли фенолфталеина. Поместить в первую пробирку кусочек натрия, осушенного от керосина, и накрыть воронкой, во вторую – порошок магния, в третью – порошок меди. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод об активности металлов.

### **16.2.4. Действие кислот на металлы**

#### 1. Действие разбавленной серной и соляной кислот

- а) В три пробирки поместить (порознь) кусочки цинка, алюминия и железа. Прилить по несколько капель разбавленной серной кислоты (2н). Объяснить разницу в скорости выделения водорода. Какой ион является окислителем?
- б) Повторить опыт, заменив серную кислоту раствором соляной кислоты. Какой ион является окислителем? Написать уравнения реакций.

#### 2. Действие концентрированной серной кислоты (работать под тягой!)

- а) В пробирку поместить кусочек меди и прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, нагреть. Наблюдать выделение сернистого газа и образование голубого раствора соли меди. Написать уравнение реакции. Указать окислитель, восстановитель.
- б) В пробирку поместить кусочек цинка, прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, подогреть. Наблюдать желтый налет серы на стенках пробирки и выделение сернистого газа. Проверить, не выделяется ли сероводород, для чего взять полоску фильтровальной бумаги, смочить раствором соли свинца и опустить в пробирку, нагреть. Если бумага почернеет от образовавшегося на ней черного сульфида свинца, значит  $H_2S$  образовался. Написать уравнения реакций. Указать окислитель.

#### 3. Действие концентрированной и разбавленной азотной кислоты на металл (работать под тягой!)

В две пробирки поместить по кусочку меди, прилить в первую пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты, во вторую – разбавленного раствора азотной кислоты и нагреть. Наблюдать выделение бурого газа (диоксид азота) в первой пробирке и выделение бесцветного газа (оксид азота), буреющего на воздухе, во второй пробирке. Написать уравнения реакций. Указать окислитель, восстановитель.

#### ***16.2.5. Действие растворов солей на металлы***

В три пробирки налить по несколько капель растворов солей сульфата меди, хлорида магния и нитрата свинца. Добавить в каждую пробирку по кусочку цинка. Отметить, где произошли изменения. Написать уравнения реакции. Сделать вывод, какие металлы могут вытеснять другие из растворов их солей.

#### ***16.2.6. Действие раствора щелочи на металлы***

В две пробирки налить по 10-15 капель 40%-го раствора щелочи NaOH, в одну всыпать немного цинковой пыли, в другую – порошок алюминия, слегка нагреть. Наблюдать выделение водорода. Написать уравнения реакций по стадиям.

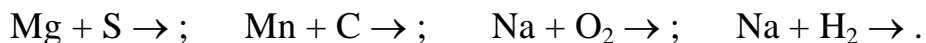
### ***16.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### ***16.4. Упражнения для самостоятельной работы***

I. Написать уравнения реакций окисления следующих металлов элементарными окислителями и указать условия их протекания:



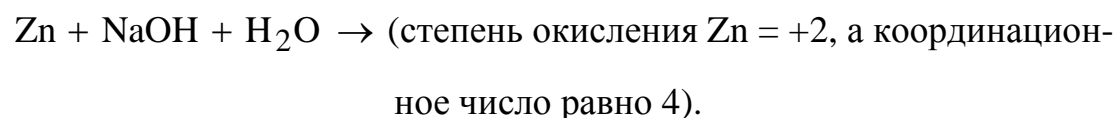
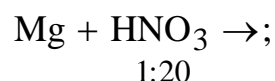
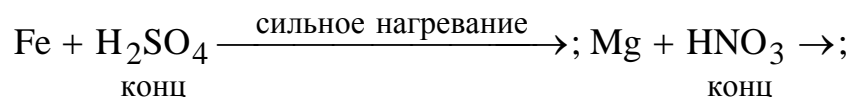
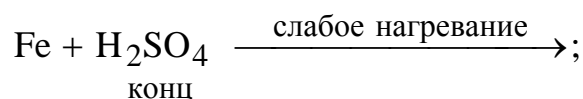
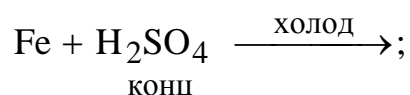


Дать названия полученным веществам.

2. Написать уравнения реакций взаимодействия следующих металлов с водой: Ca, Fe, Al. При каких условиях возможны реакции ?

3. Какие из перечисленных металлов могут вытеснить водород из иодистоводородной и разбавленной серной кислот: Mg, Mn, Ni, Cu, Ag ?  
Написать уравнения реакций. Указать окислитель и восстановитель.

4. Дописать следующие схемы химических реакций:



## 17. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16\*

### СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений металлов от степени окисления, проявляемой металлом, от положения металла в периодической системе.

---

\* Лабораторные работы 16-21 предназначены для студентов механических специальностей

### 17.1. Краткие теоретические сведения

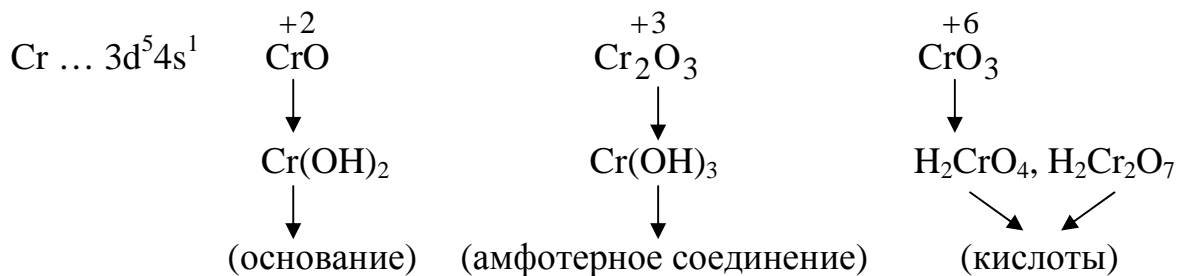
Характер оксидов и гидроксидов, образованных тем или иным металлом, зависит от строения его атома, положения в периодической системе. Чем меньше электронов на внешнем энергетическом уровне, чем больше радиус атома металла, тем выше восстановительная активность его, тем больше кислородные соединения металла проявляют основные свойства.

В одном периоде слева направо уменьшаются металлические свойства, ослабевают и основной характер оксидов и гидроксидов. Например, в III периоде:

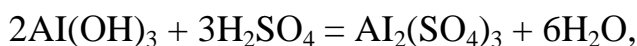


В подгруппах s- и p- металлов металлические свойства усиливаются сверху вниз. В том же направлении возрастают основные свойства кислородных соединений.

Металлы d-семейства проявляют, как правило, в своих соединениях переменную степень окисления. Соединения с минимальной степенью окисления имеют основные свойства, с промежуточной – амфотерные, а с максимальной – кислотные (явление вторичной периодичности). Например, элемент VI группы хром:

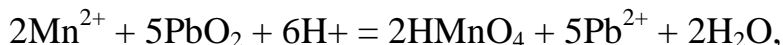
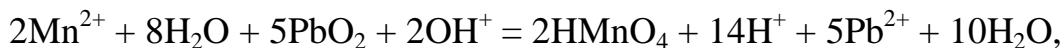
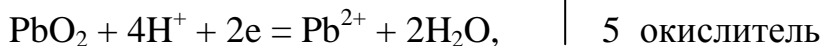
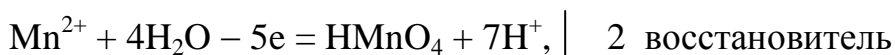
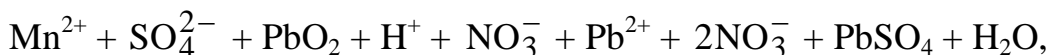


Основные оксиды и гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотные – со щелочами, а амфотерные проявляют двойственные свойства:

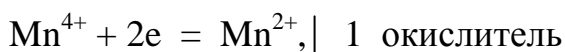
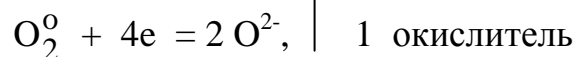
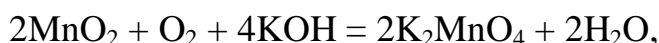


Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов также зависят от степени окисления. Как правило, соединения с минимальной степенью окисления проявляют восстановительные свойства, с максимальной – окислительные, а с промежуточной – двойственные. Например, марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7:

а) минимальная степень окисления

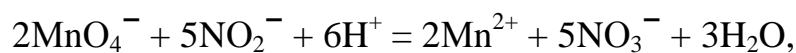
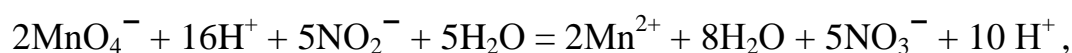
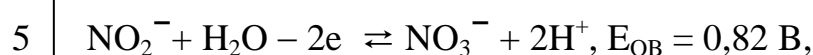
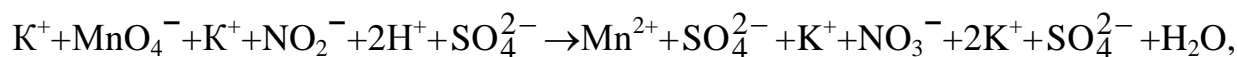
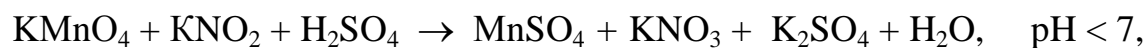


б) промежуточная степень окисления

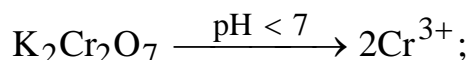


в) максимальная степень окисления.

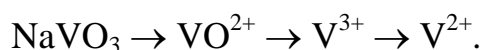
Продукт восстановления соединения с максимальной степенью окисления часто зависит от реакции среды (pH). Так, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной – до  $\text{MnO}_2$ , а в щелочной – до  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



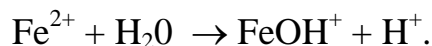
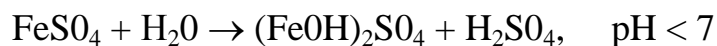
Как видно из примеров, наиболее глубоко процесс идет в кислой среде. Дихромат калия также проявляет свою функцию окислителя в кислой среде:



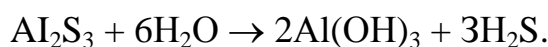
ванадаты в кислой среде последовательно восстанавливаются:



Соли, образованные катионами p- и d-металлов и анионами сильных кислот, подвержены гидролизу:



Соли данных металлов и слабых кислот практически полностью разлагаются под действием воды:





## **17.2. Экспериментальная часть**

### **17.2.1. Приборы и реактивы**

CaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, HCl (1:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), HNO<sub>3</sub> (2н), NaOH (40%), Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, ВГ<sub>2</sub>-вода, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub> (кристаллический), растворы лакмуса, фенолфталеина.

### **17.2.2. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов**

Проверить растворимость в воде оксидов кальция, ванадия (V), меди (II). Испытать реакцию полученного раствора соответствующими индикаторами. Каково рН каждого раствора ? О каких свойствах оксидов можно говорить ? Чем можно нейтрализовать полученные растворы ? Составить уравнения соответствующих реакций, сделать выводы.

Получить реакцией обмена гидроксид хрома (III). Разделить содержимое пробирки на две части. Испытать раствором сильной кислоты одну часть и раствором щелочи другую. Пробирку оставить для следующего опыта. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о свойствах подобных гидроксидов. Как влияет степень окисления на кислотно-основные свойства соединений ?

### **17.2.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов**

К содержимому пробирки, в которой на гидроксид хрома (III) действовали избытком щелочи, прилить "бромную воду", нагреть на спиртовке. Наблюдать изменение цвета [соединения Cr (III) – зеленого цвета, соединения Cr (VI) – желтого или оранжевого]. Составить уравнение реакции, сделать вывод о роли соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях.

По отношению к каким из предложенных растворов веществ хромовая смесь (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) может проявить свое окисляющее действие ? Провести не менее двух-трех химических реакций. Составить их уравнения.

Подтвердить закономерности влияния степени окисления, проявляемой элементом в соединениях, на окислительно-восстановительные свой-

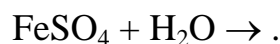
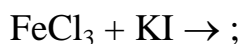
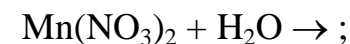
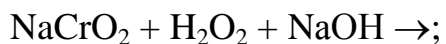
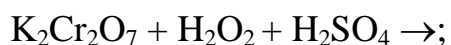
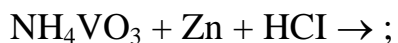
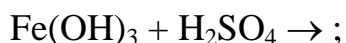
ства их на примере раствора перманганата калия в различных средах и раствора сульфата марганца(II) с висмутатом натрия в азотнокислой среде.

### ***17.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту

### ***17.4. Упражнения для самостоятельной работы***

Дописать и уравнивать:



## **18. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17\***

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Цель работы:*** ознакомиться со свойствами важнейших полупроводниковых материалов кремния, германия, сурьмы и их соединений.

#### ***18.1. Краткие теоретические сведения [2, с.356-368]***

Полупроводниками называются простые вещества или соединения с электропроводностью в пределах  $10^{-2} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , занимающие промежуточное положение между металлами и изоляторами.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, но наиболее отчетливо они выражены у веществ с ковалентными связями малой энергии. Из простых веществ полупроводниковые свойства проявляют бор кристаллический, углерод (алмаз), кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур и иод. Из сложных веществ особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку, а также смесь оксидов меди (I) и (II), арсенид галлия, антимонид индия, фосфид галлия и др.

Для производства полупроводниковых приборов главным образом применяются кремний и германий.

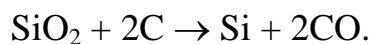
Основные константы и физические свойства кремния, германия, сурьмы сведены в табл.9.

Таблица 9

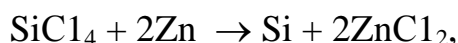
Физические константы	Si	Ge	Sb серая
Заряд ядра	+ 14	+ 32	+ 51
Атомная масса	28,086	72,59	121,75
Валентные электроны	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^3$
Атомный радиус, нм:			
механический	0,134	0,139	0,161
ковалентный	0,117	0,122	0,136
Энергия ионизации $\text{Э}^0 \text{ — } \text{Э}^+$ , кДж/моль (эВ/атом)	786(8,15)	760(7,9)	816(8,64)
Ширина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{эВ}}$	1,12	0,78	0,12
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,33	5,32	6,68
Температура плавления, °С	1415	937	630,5
Температура кипения, °С	2480	2852	1635
Твердость (по алмазу)	7	6	-
$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(К·моль)	18,8	31,3	45,69
Содержание в земной коре, мас. доли, %	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Кремний относится к неметаллам, а германий и сурьма – к металлам со слабо выраженными металлическими свойствами. В химических соединениях Si и Ge проявляют степени окисления +2, +4, -4, а Sb – +3, +5, -3.

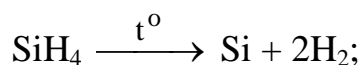
**Получение и применение кремния.** Технический кремний (95-98 %) получают в электропечах восстановлением  $\text{SiO}_2$  коксом:



В лабораторных условиях в качестве восстановителя применяют магний. Образовавшийся коричневый порошок аморфного кремния можно перекристаллизацией из металлических расплавов Zn, Al и др. перевести в кристаллическое состояние. Кремний особой чистоты, необходимый для полупроводниковой техники, получают восстановлением  $\text{SiCl}_4$  парами цинка при высокой температуре:



а также термическим разложением его водородных соединений или тетраиодида кремния:

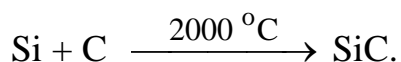
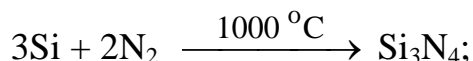
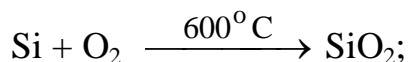
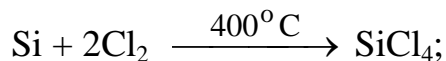


Дополнительно кремний очищают зонной плавкой.

Имеющие металлический вид темно-серые монокристаллы кремния с соответствующими добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока, фотоэлементов и т.п.). Из кремниевых фотоэлементов (преобразователи световой энергии в электрическую), в частности, построены солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на космических аппаратах. Монокристаллы кремния служат матрицей для изготовления интегральных схем в микроэлектронике.

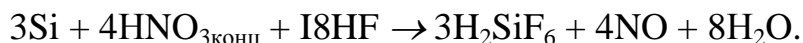
Кроме полупроводниковой техники, кремний широко применяется в металлургии для раскисления сталей и придания им повышенной коррозионной стойкости.

**Химические свойства кремния.** Кристаллический кремний инертен, более активен аморфный кремний. С простыми веществами (кроме фтора) кремний взаимодействует лишь при нагревании, проявляя чаще всего восстановительные свойства:



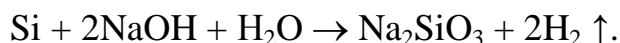
Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется в качестве химически стойкого и огнеупорного материала (температура возгорания =  $1900^\circ\text{C}$ ), при получении коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов, в качестве высокотемпературного полупроводника. Карбид кремния  $\text{SiC}$  (карборунд) широко применяется как абразивный и огнеупорный материал (температура плавления  $2830^\circ\text{C}$ ). В чистом виде алмазоподобный  $\text{SiC}$  – диэлектрик, но с примесями становится полупроводником и поэтому его кристаллы используются в радиотехнике.

В кислородсодержащих кислотах-окислителях кремний пассивируется и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот:



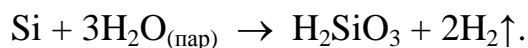
В этой реакции  $\text{HNO}_3$  играет роль окислителя, а  $\text{HF}$  – комплексообразующей среды.

Кремний энергично растворяется в щелочах с выделением водорода:

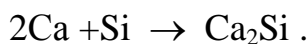


Концентрированный раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , называемый жидким (или растворимым) стеклом, применяется в производстве негорючих тканей, для пропитки древесины, в качестве клея и т.д. С водой в обыч-

ных условиях кремний не реагирует, но при высоких температурах протекает следующая реакция:

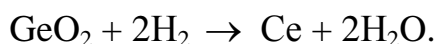


Окислительная активность кремния проявляется лишь по отношению к некоторым активным металлам, например:



Силицид кальция является полупроводником.

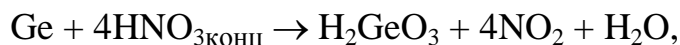
**Получение и применение германия.** Германий – рассеянный элемент. Образование рудных месторождений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Поэтому германий извлекают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, а также выделяют из золы, полученной от сжигания некоторых видов угля, из отходов коксохимического производства. Рядом последовательных операций соединения германия переводят в  $\text{GeO}_2$ , который затем восстанавливают водородом или углеродом:



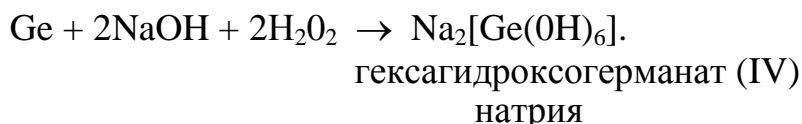
Дополнительно германий очищают зонной плавкой.

Германий – элемент серебристо-белого цвета с желтым оттенком, внешне похож на металл, но имеет алмазоподобную решетку и в основном используется в полупроводниковой технике.

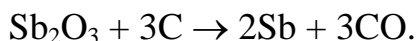
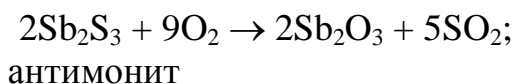
**Химические свойства германия.** При нагревании до 200-250°C германий взаимодействует с большинством неметаллов, кроме азота, образуя соединения Ge, например,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$ . В обычных условиях Ge устойчив по отношению к кислороду воздуха и воде. В ряду напряжений Ge расположен правее водорода и поэтому не взаимодействует с кислотами типа  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ . При окислении  $\text{HNO}_3$  германий переходит в германиевую кислоту  $\text{H}_2\text{GeO}_3(\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , а с  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  образует  $\text{GeO}_2$ :



В щелочах германий растворяется лишь в присутствии окислителей, например  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

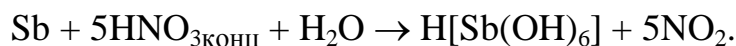


**Получение и применение сурьмы.** Сурьма получается обычно путем обжига сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем:



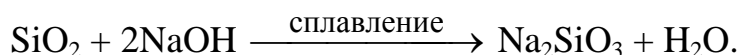
Известны две модификации сурьмы: неустойчивая неметаллическая, так называемая желтая сурьма, и устойчивая в обычных условиях серая сурьма, имеющая металлический вид, электрическую проводимость. Хрупкая сурьма образует сплавы с большинством металлов. При сплавлении сурьмы с галлием, индием и галлием, индием и таллием получаются стибиды переменного состава, обладающие полупроводниковыми свойствами.

**Химические свойства сурьмы.** В обычных условиях сурьма на воздухе не окисляется, она покрывается защитной пленкой. При нагревании взаимодействует с неметаллами, образуя соединения  $\text{Sb}^{+3}$  или  $\text{Sb}^{+5}$  в зависимости от стехиометрии реагирующих веществ. Известны оксиды, сульфиды и хлориды сурьмы со степенями окисления +3, +5. Сурьма растворяется лишь в кислотах, анион которых является окислителем:



**Химические свойства основных соединений Si, Ge, Sb.** Оксиды элементов Si, Ge, Sb разнообразны по свойствам.

1)  $\text{SiO}$  – безразличный,  $\text{SiO}_2$  – кислотный, соответствует слабой кремниевой кислоте  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В воде в обычных условиях  $\text{SiO}_2$  не растворяется, но, начиная со  $150^\circ\text{C}$ , его растворимость возрастает, достигая 0,25 % при  $500^\circ\text{C}$ . При сплавлении со щелочами  $\text{SiO}_2$  образует соли кремниевой кислоты – силикаты:







## **18.2. Экспериментальная часть**

### **18.2.1. Приборы и реактивы**

Аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ , фарфоровые тигли (2 шт.), спиртовка, микрошпатель, фарфоровая ступка; порошки магния, силикагеля  $\text{SiO}_2$ , смеси  $\text{GeO}_2$  с сажей или с порошком графита, лента магния; концентрированные  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , насыщенные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , 2н растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  и спиртовый раствор фенолфталеина.

### **18.2.2. Восстановление диоксида кремния металлами**

Смешать на бумаге 3-5 микрошпателей порошка магния с 2-3 микрошпателями растертого в порошок силикагеля. Тщательно перемешать смесь стеклянной палочкой и пересыпать в небольшой фарфоровый тигель. Слегка нагреть тигель горелкой, затем горелку отставить и поджечь предварительно вставленную в смесь ленту магния (2-3 см). Через 2-3 мин наблюдается разогревание смеси до красного каления, которым сопровождается образование силицида металла. Написать уравнение реакции восстановления  $\text{SiO}_2$  магнием и взаимодействие полученного кремния с избытком магния до образования соответствующего силицида  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Остывший силицид извлечь, разбить в ступке ударами пестика и использовать в следующем опыте.

### **18.2.3. Получение силана и изучение его свойств**

В тигель с 2-3 мл соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) бросить 5-6 кусочков сплава, полученного в предыдущем опыте и содержащего силицид магния, непрореагировавшие  $\text{Si}$  и  $\text{Mg}$ . Отметить выделение смеси газообразных силанов (общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) и их самовоспламенение; написать урав-

нения реакций получения простейшего силана  $\text{SiH}_4$  при взаимодействии силицида магния с соляной кислотой и его горения.

Опыты проводить только в вытяжном шкафу при работающей вытяжной вентиляции !

#### ***18.2.4. Получение золя и геля кремниевой кислоты***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) прибавить 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный прозрачный раствор представляет собой так называемый золь кремниевой кислоты – ее коллоидный раствор. Написать уравнение реакции получения кремниевой кислоты. Полученный золь нагреть на маленьком пламени горелки. Наблюдать образование геля. Как называется этот процесс ? Опрокинуть пробирку вверх дном (над фарфоровой чашкой). Почему коллоид не выливается из пробирки ?

#### ***18.2.5. Исследование кислотных свойств кремниевой кислоты***

В пробирку с 5-6 каплями раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  добавить столько же дистиллированной воды и 1-2 капли раствора фенолфталеина. Основываясь на наблюдениях, ответить на следующие вопросы. Силикаты металлов подвергаются гидролизу ? Если нет – почему ? Если да – то как ? Написать в ионной и молекулярной формах уравнения реакции гидролиза. Какой вывод о силе кремниевой кислоты можно сделать на основе этого опыта ?

#### ***18.2.6. Получение германия***

Смешать в фарфоровой ступке равные объемы порошка диоксида германия и сажи. Поместить два микрошпателя полученной смеси в пробирку и нагревать на пламени горелки. Через некоторое время на стенках пробирки появляется коричневый налет свободного германия. Написать уравнение реакции восстановления диоксида германия углеродом.

### ***18.2.7. Взаимодействие сурьмы с концентрированными серной и азотной кислотами***

В две пробирки внести по 1-2 кусочка сурьмы и добавить в одну 2-3 капли концентрированной серной кислоты, в другую – 5-6 капель концентрированной азотной кислоты. Нагреть пробирки на маленьком пламени горелки. Отметить выделение газа в обеих пробирках, растворение сурьмы в пробирке с серной кислотой и выделение осадка в пробирке с азотной кислотой. Какие газы выделяются при взаимодействии сурьмы с кислотами ? Написать уравнения реакций взаимодействия сурьмы и серной кислоты с получением сульфата сурьмы  $Sb_2(SO_4)_3$  и окисления сурьмы азотной кислотой до гидратированного оксида сурьмы (V). Полученный при последней реакции осадок имеет состав  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ . Наиболее важная из сурьмяных кислот –  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ , координационная формула которой  $H[Sb(OH)_6]$ .

### ***18.2.8. Гидролиз трихлорида сурьмы***

К 3-5 каплям насыщенного раствора трихлорида сурьмы прибавить, встряхивая, по каплям дистиллированную воду до появления осадка хлороксида сурьмы  $SbOCl$ . Написать уравнения реакций гидролиза трихлорида сурьмы по первой и второй ступеням, а также реакции разложения  $Sb(OH)_2Cl$ .

### ***18.2.9. Получение гидроксида сурьмы(III) и исследование его свойств***

В две пробирки внести по 3-4 капли насыщенного раствора трихлорида сурьмы и в каждую прибавить по 3-5 капель 2 н раствора едкой щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка. В одну из пробирок прибавить несколько капель 2 н раствора  $HCl$ , в другую – 2 н раствора щелочи до растворения осадка. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций. Назвать полученные вещества и сделать вывод о химическом характере гидроксида сурьмы (III).

### **18.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **18.4. Вопросы и упражнения для самостоятельной работы**

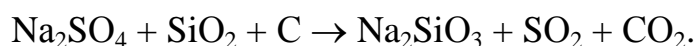
1. Перечислить элементы, простые вещества которых проявляют полупроводниковые свойства.
2. Что такое полупроводники p- и n-типа ?
3. Примеси атомов каких элементов в германии приводят к образованию полупроводников p- и n-типа ?
4. Перечислить факторы, влияющие на электропроводность полупроводниковых материалов.
5. Как распределить валентные электроны по орбиталям в атомах Si , Ge, Sb в основном и возбужденном состояниях ?
6. Какой из элементов Si или Ge более электроотрицателен ? Ответ мотивировать.
7. Написать уравнения реакций, характеризующих свойства оксида кремния (IV).
8. При сплавлении 150 г известняка с песком получилось 150 г силиката кальция. Какой процент примеси находится в известняке ?  
Ответ: 13,8 %.
9. При взаимодействии кремния с едким натром в присутствии воды образуется силикат натрия и водород. Написать уравнения реакции и определить, какой объем водорода (н.у.) выделится, если в реакцию вступают 60 кг кремния, содержащего 6,7 % примеси.

Ответ: 89,6 м<sup>3</sup>.

10. Состав хрусталя выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Сколько потребуется кальцинированной соды, содержащей 10 % примесей, для производства 109,1 кг хрусталя ?

Ответ: 11,8 кг.

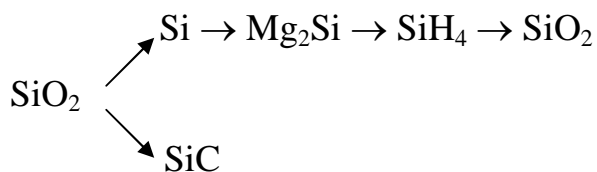
11. Ниже приведено уравнение реакции, протекающей при изготовлении стекла из сульфата натрия (мирабилита). Из уравнения видно, в чем сущность замены соды в производстве. Разобрать эту реакцию в свете окислительно-восстановительного процесса и расставить коэффициенты:



12. Рассчитать, каким количеством мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  можно заменить 1 т кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в производстве стекла.

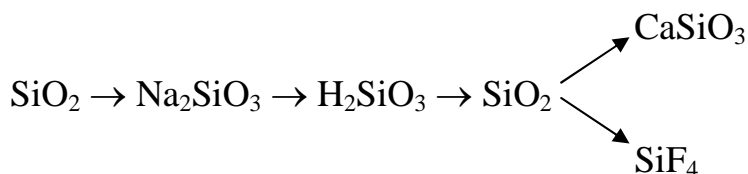
Ответ: 3,04 т.

13. Написать уравнения реакций (в молекулярной и ионной формах), при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций, назвать полученные продукты.

14. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций.

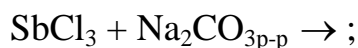
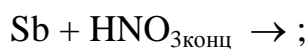
15. С какими из перечисленных кислот германий энергично взаимодействует:

а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ ; в)  $\text{HNO}_{3\text{разб}}$ ; г)  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  ?

Привести уравнения реакций.

16. Какого состава оксид образуется при прокаливании в кислороде германия: а)  $\text{GeO}$ ; б)  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{GeO}_2$  ?

17. Написать продукты и подобрать коэффициенты для следующих уравнений реакций:



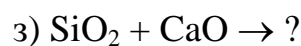
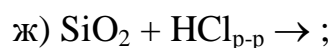
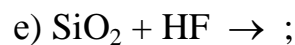
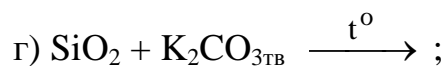
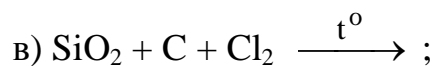
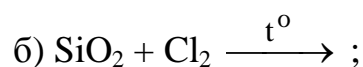
18. Какое окислительное число (+2 или +4) более характерно для германия ? В соответствии с этим написать реакции взаимодействия германия с окислителями:

а) кислородом; б) хлором.

19. Какие из перечисленных веществ следует добавить к раствору  $\text{SbCl}_3$ , чтобы: а) усилить гидролиз; б) уменьшить гидролиз:

1)  $\text{HCl}$ , 2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4)  $\text{NaCl}$  ?

20. Какие реакции можно использовать, чтобы перевести  $\text{SiO}_2$  в растворимое состояние:



21. При добавлении нитрата аммония к раствору силиката натрия выпадает гель кремниевой кислоты. Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакции. Как характеризует этот процесс кремниевую кислоту ?

## 19. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 18\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть важнейшие химические свойства легких металлов, применяемых в технике в качестве конструкционных.

#### 19.1. Краткие теоретические сведения

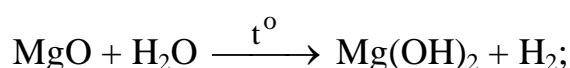
К легким конструкционным металлам относятся магний, бериллий, алюминий, титан и сплавы на их основе, плотность которых меньше  $5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Физические константы металлов помещены в табл.10.

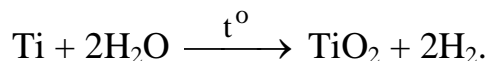
Таблица 10

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ} \text{Me} \text{Me}^{+n}$	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{К}$	В природе, мас.%
4	Be	...2s <sup>2</sup>	+2	899	-1,7	0,112	1,848	1557	2·10 <sup>-4</sup>
12	Mg	...3s <sup>2</sup>	+2	737	-2,32	0,128	1,738	924	2,09
13	Al	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	+3	577	-1,67	0,143	2,702	933	8,13
22	Ti	...3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	+2,+3,+4	658	-1,75(Ti <sup>+2</sup> ), -1,21(Ti <sup>+3</sup> )	0,146	4,500	1953	0,6

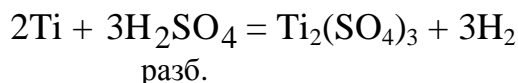
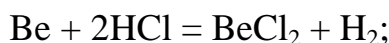
Общим химическим свойством данных металлов является их взаимодействие с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида, обуславливающей химическую инертность металлов при обычных условиях. При повышенной температуре эти металлы проявляют большое сродство к сере, азоту, фосфору, углероду. Эти свойства широко используются в металлургических процессах для улучшения качества сплавов.

С водой данные металлы реагируют только при нарушении целостности защитного слоя оксида и при нагревании:



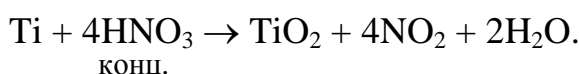
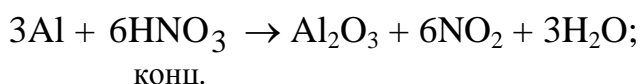


С кислотами типа соляной и разбавленной серной металлы реагируют с выделением водорода:

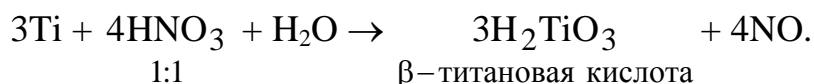
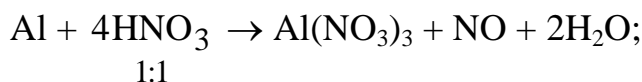


(Титан окисляется до степени окисления +3).

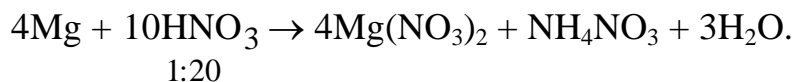
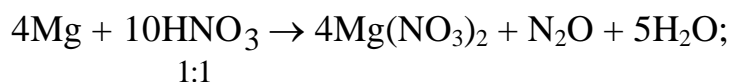
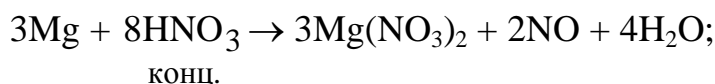
В кислотах – окислителях алюминий и титан пассивируются:



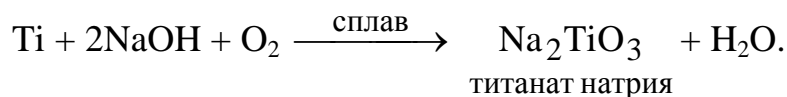
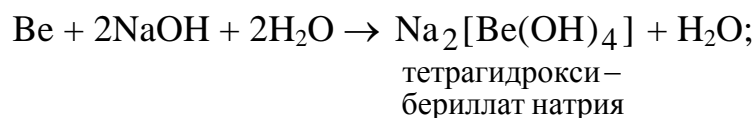
Реакция заметно идет лишь при среднем разбавлении кислот:



Магний и бериллий реагируют с данными кислотами как активные металлы:

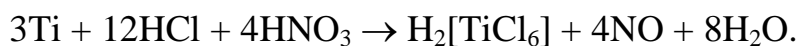


Все металлы, кроме магния, реагируют с водными растворами щелочей:

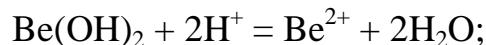




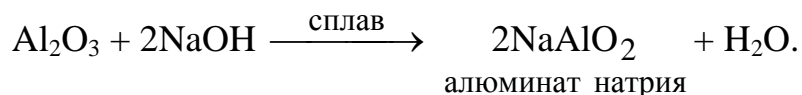
Лучшим растворителем для титана является «царская водка»:



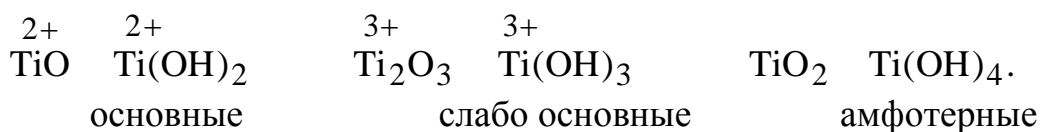
Соединения MgO и Mg(OH)<sub>2</sub> носят основной характер. Оксид магния частично растворяется в воде. Гидроксид магния слабо диссоциирует в растворе. Be(OH)<sub>2</sub> и Al(OH)<sub>3</sub> практически нерастворимы в воде, но растворяются одинаково хорошо как в кислотах, так и в щелочах, проявляя амфотерные свойства:



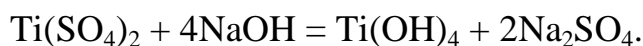
Оксиды этих металлов взаимодействуют со щелочами только при сплавлении:



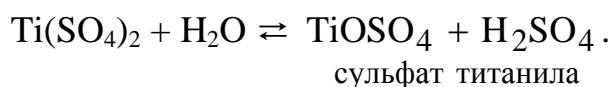
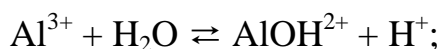
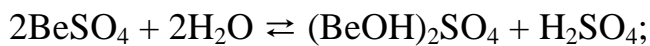
Характер и свойства оксидов и гидроксидов титана зависят от проявляемой им степени окисления:



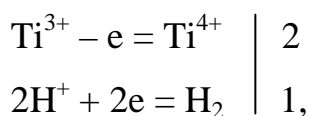
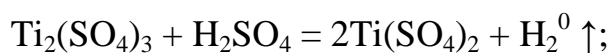
Получают все эти нерастворимые в воде основания реакцией обмена соли со щелочью:



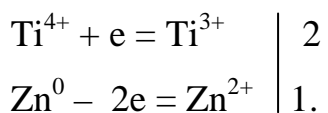
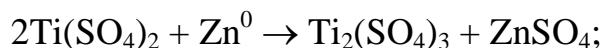
Соли всех четырех металлов подвержены гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



Соли титана в низших степенях окисления могут быть восстановителями:



а в максимальной степени окисления – слабыми окислителями:



Ионы остальных металлов могут проявлять свою окислительную функцию только под действием электрического тока в процессе их получения из руд (катодное восстановление из расплава).

## ***19.2. Экспериментальная часть***

### ***19.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы солей:  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{TiCl}_4$ . Кристаллы солей:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BeSO}_4$ . Растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2н или 40%-ный). Растворы кислот:  $\text{HCl}$  (2н),  $\text{HNO}_3$ (конц.). Индикатор – раствор лакмуса. Металлы:  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  (гранулы),  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  (образцы сплавов).

### ***19.2.2. Действие кислот и щелочей на алюминий***

Поместить в три пробирки по 2 гранулы алюминия и добавить в одну из них 40%-й раствор  $\text{NaOH}$ , во вторую – разбавленную  $\text{HCl}$ , в третью – концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Пробирки с растворами нагреть под тягой. Наблюдать, в каком случае реакция идет, а в каком – нет. Объяснить механизм реакции алюминия со щелочью. Написать уравнения реакций.

### ***19.2.3. Получение и свойства гидроксидов бериллия, магния, алюминия и титана (IV)***

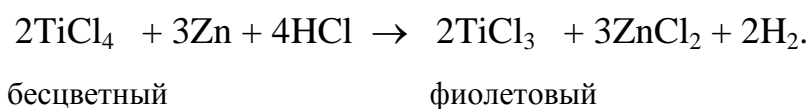
В четыре пробирки налить по 5-7 капель растворов солей  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . В каждую добавить по несколько капель 2н раствора щелочи до выпадения осадков. Затем разлить отдельно каждый из образовавшихся гидроксидов в две пробирки. В одну добавить концентрированный раствор сильной кислоты, в другую – 40%-й раствор щелочи. Наблюдать, в каких случаях осадок растворился в обеих пробирках. Сделать вывод о характере каждого из четырех гидроксидов. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***19.2.4. Гидролиз солей легких конструкционных металлов***

В пять пробирок налить по 2 мл дистиллированной воды и добавить в каждую по 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса. В четыре из них внести по 2-3 кристаллика соли бериллия, магния, алюминия, титана (или влить концентрированные растворы). Пятая пробирка служит для сравнения окрасок. Пробирку с солью титана (IV) прокипятить. Как изменилась окраска лакмуса в каждой из пробирок? Написать молекулярное и ионное уравнения реакций гидролиза солей.

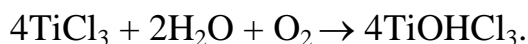
### ***19.2.5. Окислительно-восстановительные свойства соединений титана (III) и (IV)***

В пробирку с раствором  $\text{TiCl}_4$  в концентрированной  $\text{HCl}$  внести кусочки цинка и наблюдать появление через некоторое время фиолетовой окраски, свойственной ионам  $\text{Ti}^{3+}$ . Происходит реакция:



Определить, какие элементы изменили степень окисления, уравнивать схему реакции. Какова роль соединения  $\text{Ti(IV)}$  в данном процессе?

Фиолетовый раствор  $\text{TiCl}_3$  перелить в другую пробирку и наблюдать его постепенное обесцвечивание вследствие реакции:



Уравнять, объяснить функцию соединения  $\text{Ti(III)}$ .

### ***19.3. Содержание отчета***

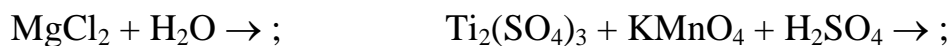
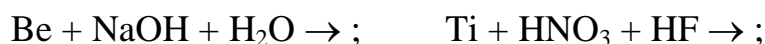
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***19.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить схему электролиза расплавов  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каково практическое значение этих процессов ?

2. Описать способы получения ферротитана, чистого титана и титана высокой степени чистоты. Где применяется этот металл и другие легкие конструкционные металлы ?

3. Составить уравнения следующих реакций:



1:20

4. Сколько алюминия получится при электролизе 1 т глинозема, содержащего 94,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ? Какова продолжительность электролиза при силе тока в 30000 А?

## 20. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 19\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА И МАРГАНЦА

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами хрома, марганца и их важнейших соединений.

#### 20.1. Краткие теоретические сведения

К тяжелым конструкционным металлам относятся хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и другие металлы и сплавы на их основе, плотность которых больше  $5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим свойства хрома и марганца. Физические константы помещены в табл.11.

Таблица 11

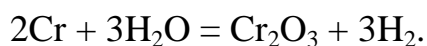
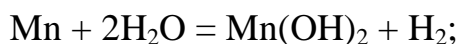
№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^0_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	В природе, мас.%
24	Cr	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	+2,+3,+6	652	-0,91	0,127	7,20	2123	$6 \cdot 10^{-3}$
25	Mn	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	+2,+3, +4,+6,+7	717	-1,17	0,13	7,21	1520	$8 \cdot 10^{-2}$

При обычной температуре эти металлы взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида. При повышенной температуре марганец обладает большим сродством к кислороду. Он используется при плавке стали как «раскислитель», т.е. для удаления из нее кислорода. Хром при нагревании окисляется медленнее, но в виде порошка горит в кислороде, образуя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В расплаве эти металлы проявляют сродство к сере, азоту, углероду. При повышении температуры марганец реагирует с галогенами, хром реагирует с фтором, хромом, бромом и иодом на холоде.

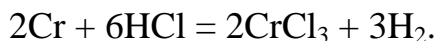
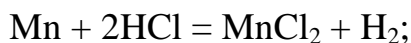
Марганец и хром образуют с кислородом ряд оксидов:

Mn, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	(MnO <sub>3</sub> )Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
основные оксиды	амфотерные оксиды	кислотные оксиды

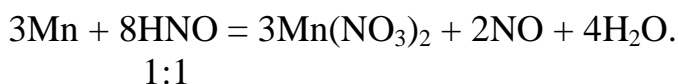
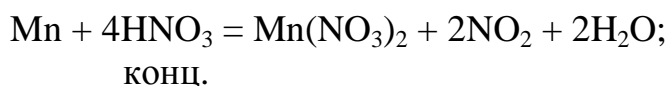
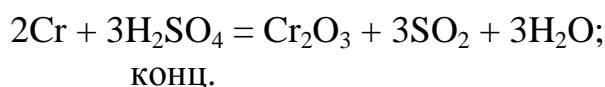
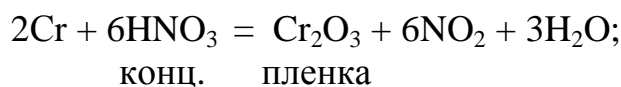
Порошкообразные металлы при нагревании реагируют с водой:



С кислотами типа соляной и разбавленной серной (1:1, 2н р-р) металлы реагируют, вытесняя водород:

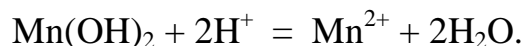
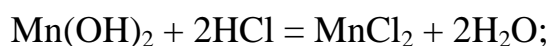


В кислотах, анионы которых являются окислителями, ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$  и  $\text{HNO}_3$ ) хром пассивируется, а марганец растворяется, образуя ионы  $\text{Mn}^{2+}$ :

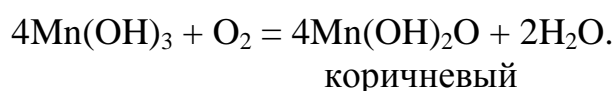
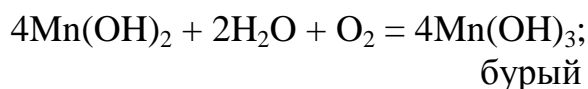


С водными растворами щелочей металлы не реагируют.

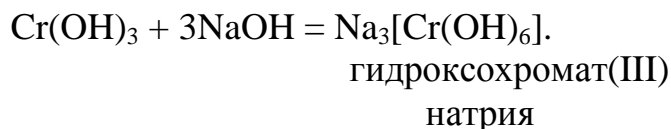
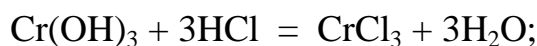
Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  практически нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах:



На воздухе  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  постепенно бурет вследствие окисления кислородом:



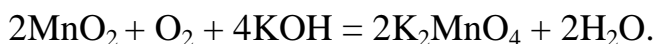
Гидроксид хрома (III) проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах и щелочах:



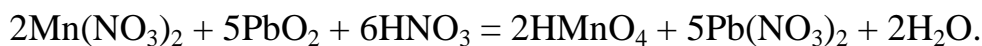
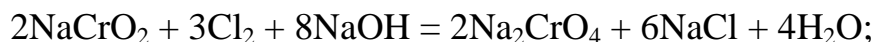
Гидроксид марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  – амфотерный гидроксид, дающий два типа солей:  $\text{MnCl}_4$  (неустойчивый),  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  (более устойчивый) и манганиты – соли марганцоватистой кислоты  $\text{H}_4\text{MnO}_4$ . Манганиты получают при сплавлении  $\text{MnO}_2$  с основными оксидами:



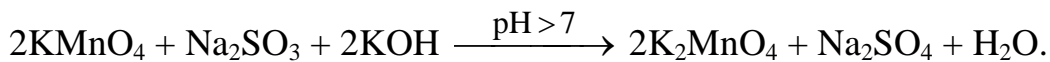
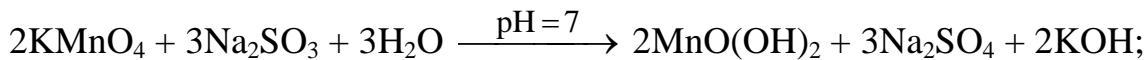
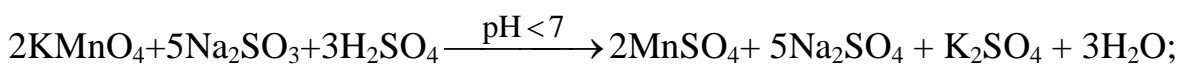
Соли марганцоватой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  образуются при сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами в присутствии окислителя (кислорода):



Соли марганца (II) и хрома (III) могут быть восстановителями:



Соли хрома (VI) и марганца (VII) могут быть только окислителями:



Соли марганца (II) и хрома (III) подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями.

Соли хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  устойчивы только в щелочной среде, а двуххромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – только в кислой среде:





#### 20.2.4. Окислительные свойства дихроматов

В три пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и такой же объем раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  (1:1). В первую прилить 4-5 капель свежеприготовленного раствора соли железа (II), во вторую – свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , в третью – свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$ . Наблюдать во всех пробирках изменение окраски раствора из оранжевой в зеленую. Составить уравнение реакции, имея в виду, что окислитель – дихромат калия, а ионы  $Fe^{2+}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  – восстановители.

#### 20.2.5. Окисление ионов $Mn^{2+}$ в ионы $MnO_4^-$

Внести в пробирку немного диоксида свинца и добавить туда же несколько капель концентрированной  $HNO_3$  и одну каплю раствора  $MnSO_4$ . Нагреть раствор и наблюдать появление ионов  $MnO_4^-$ .



Уравнять, объяснить роль соединения марганца (II).

#### 20.2.6. Окисление ионами $MnO_4^-$ в кислом, нейтральном и щелочном растворах

Налить в три пробирки по 5-7 капель раствора перманганата калия  $KMnO_4$ . В первую добавить 5-7 капель раствора  $H_2SO_4$  (1:1), во вторую – 5-7 капель дистиллированной воды, в третью – 5-7 капель  $KOH$  (40%).

Во все три пробирки прибавлять по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$  до изменения окраски раствора.

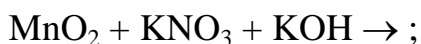
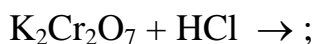
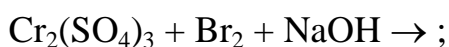
Составить уравнения реакций, имея в виду, что ионы  $SO_3^{2-}$  превращаются в ионы  $SO_4^{2-}$ . Какова роль  $KMnO_4$  ?

### 20.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 20.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Составить уравнения следующих реакций:



2. На окисление 100 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  пошло 20 мл 0,12 н раствора перманганата калия. Вычислить, сколько граммов железа содержалось в растворе.

3. Какой объем хлора (при 17 °С и 745 мм рт.ст.) выделится при взаимодействии соляной кислоты с 1 кг  $\text{MnO}_2$  ?

4. Сколько граммов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и сколько миллилитров 39%-го раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) следует взять, чтобы с помощью выделившегося хлора окислить 0,1 моль  $\text{FeCl}_2$  в  $\text{FeCl}_3$  ?

**21. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 20\***  
**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**ТЯЖЕЛЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Цель работы:** продолжить изучение свойств тяжелых металлов на примере элементов семейства железа, а также подгруппы меди и цинка.

**21.1. Краткие теоретические сведения**

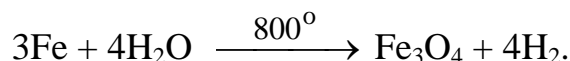
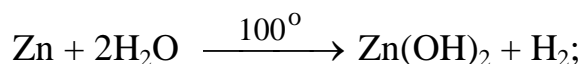
Физические константы металлов помещены в табл.12.

Таблица 12

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ}_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$T_{пл}, \text{ К}$	В природе мас. %
26	Fe	$\dots 3d^6 4s^2$	+2,+3,+6	762	-0,44	0,124	7,86	1812	4,0
29	Cu	$\dots 3d^{10} 4s^1$	+1, +2	745	+0,34	0,128	8,96	1356	$10^{-2}$
30	Zn	$\dots 4s^2$	+2	906	-0,76	0,137	7,13	692,4	$10^{-2}$

Общим свойством данных металлов является их инертность по отношению к кислороду при обычных условиях. При повышении температуры металлы сгорают, образуя оксиды:  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ . При повышении температуры металлы взаимодействуют с хлором, образуя соли:  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ . В расплаве железо проявляет большое сродство к углероду, сере, кремнию, фосфору; медь и цинк – к сере.

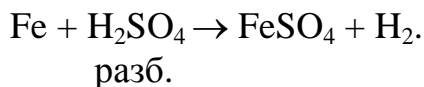
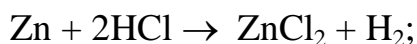
С водой при повышении температуры реагируют только железо и цинк:



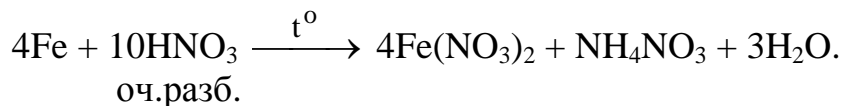
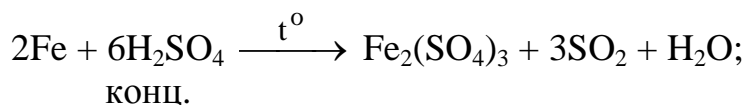
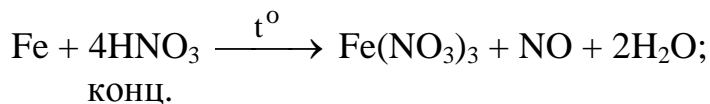
Если в воде содержатся растворенный кислород и диоксид углерода, медь окисляется:



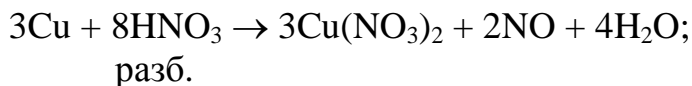
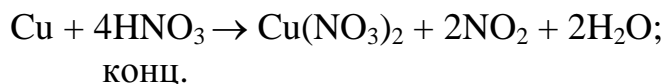
С кислотами типа соляной и разбавленной серной реагируют железо и цинк с выделением водорода:



В  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) железо пассивируется в обычных условиях, но при нагревании растворяется:

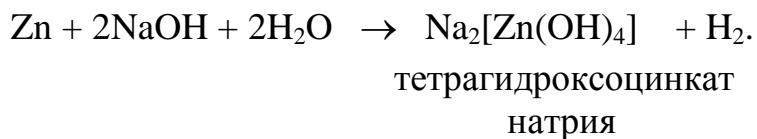


Медь растворяется при обычных условиях в азотной и серной концентрированной кислотах:

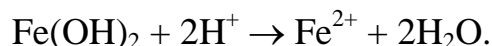
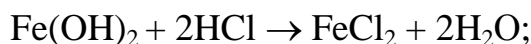


Реагируя с азотной и серной концентрированной кислотой, цинк восстанавливает азотную концентрированную кислоту до  $\text{NO}$ , разбавленную азотную – до  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ион  $\text{SO}_4^{2-}$  может быть восстановлен до  $\text{SO}_2$  (при обычной температуре), до  $\text{S}$  (при слабом нагревании) и до  $\text{H}_2\text{S}$  (при кипячении раствора).

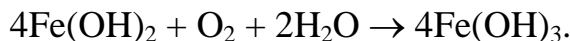
Цинк реагирует с водным раствором щелочи:



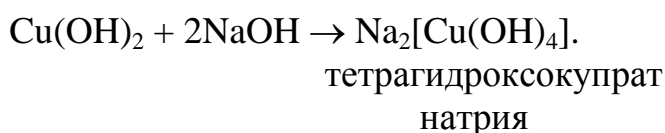
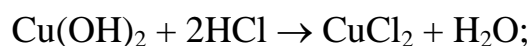
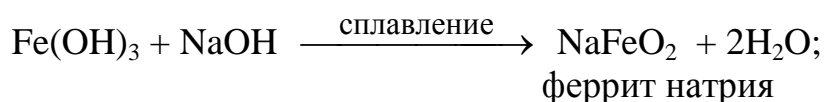
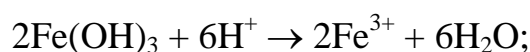
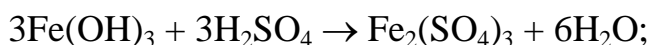
Соединения FeO и Fe(OH)<sub>2</sub> носят основной характер, растворяясь только в кислотах:



Гидроксид железа (II) легко окисляется кислородом воздуха:



Гидроксид железа (III) и гидроксид меди имеют слабо выраженный амфотерный характер:

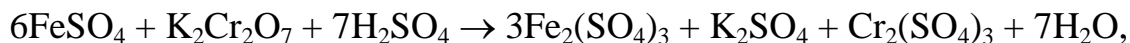


Гидроксид цинка одинаково хорошо растворяется как в кислотах, так и в щелочах.

Соли всех металлов подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



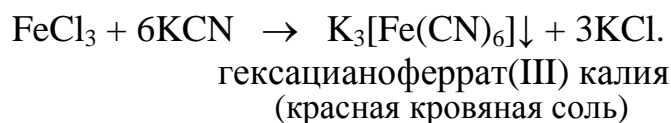
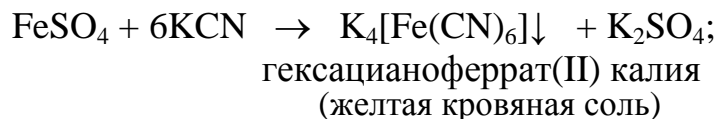
Соли железа и меди в минимальных степенях окисления могут быть восстановителями:



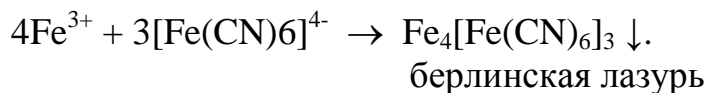
а в максимальных степенях окисления – окислителями:



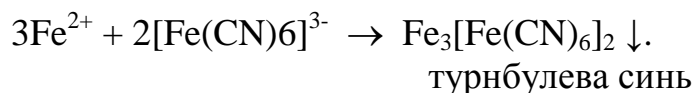
Ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> образуют устойчивые комплексы в растворах, содержащих избыток цианид-ионов:



Желтая кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ :



Красная кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{2+}$ :



Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  образуют устойчивые комплексы в средах с избытком аммиака  $\text{NH}_3$  и цианид-ионов:



## **21.2. Экспериментальная часть**

### **21.2.1. Приборы и реактивы**

Растворы солей:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ; растворы кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $\text{HCl}$  (1:1),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2 н); растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %); металлы: Fe, образец сплава меди.

### **21.2.2. Действие кислот на железо**

Поместить в 4 пробирки по несколько крупинок железа и добавить в первую разбавленной серной кислоты (1:1), во вторую – разбавленной соляной кислоты (1:1), в третью – разбавленной фосфорной кислоты (2 н), в четвертую – разбавленной азотной кислоты (1:1). В какой из пробирок наблюдается более быстрая реакция? Написать уравнения реакций.

### ***21.2.3. Получение гидроксида железа (II)***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли железа (II) и добавить равный объем раствора щелочи NaOH (2 н). Наблюдать выпадение осадка. Написать уравнение реакций.

### ***21.2.4. Окисление гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III)***

Гидроксид железа (II), полученный в п.21.2.3, слегка нагреть. Изменилась ли окраска в пробирке? Объяснить происшедшие изменения, написать уравнение реакции.

### ***21.2.5. Комплексные соединения железа***

а) Получение берлинской лазури

К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель дистиллированной воды и каплю раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

б) Получение турнбулевой сини

В пробирке растворить несколько кристалликов сульфата железа (II) и добавить 1-2 капли раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Составить уравнения реакций. Проверить, как действует раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$  на ионы  $Fe^{3+}$ .

### ***21.2.6. Получение и свойства дигидроксида меди***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли меди  $CuSO_4$  и добавить такой же объем раствора щелочи. Нагреть содержимое пробирки. Сделать вывод о термической устойчивости дигидроксида меди. Написать уравнения реакций.

### ***21.2.7. Обнаружение меди в сплавах***

Очистить поверхность металлического образца наждаком, промыть водой, обсушить фильтровальной бумагой и нанести на образец 1 каплю

концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Через минуту нанести на то же место несколько капель водного раствора аммиака. Синяя окраска раствора указывает на присутствие меди в сплавах. Составить уравнения проделанных реакций.

### ***21.2.8. Свойства гидроксида цинка***

Налить в пробирку 1-2 мл раствора соли цинка  $\text{ZnSO}_4$  и по каплям добавить раствор  $\text{NaOH}$  (2 н). Полученный осадок гидроксида цинка распределить в две пробирки. В одну из них добавить избыток раствора щелочи  $\text{NaOH}$  (40 %), в другую – избыток раствора кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***21.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***21.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

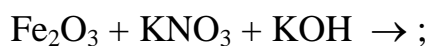
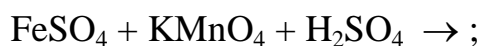
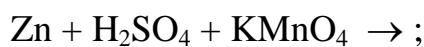
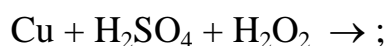
1. Составить схемы электролиза растворов  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  на угольных электродах, электролиз растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$  на медном аноде. Каково практическое значение этих процессов?

2. Вычислить ЭДС и определить направление тока во внешней цепи для гальванических элементов:

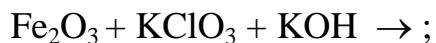
а)  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  (1 моль/л)// $\text{FeSO}_4$  (0,1 моль/л)/ $\text{Fe}$ ;

б)  $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 моль/л)// $\text{AgNO}_3$  (0,1 моль/л)/ $\text{Ag}$ .

3. Составить уравнения следующих реакций:







4. Какое количество технического цинка, содержащего 96 % Zn, и 27 %-го раствора HCl должны прореагировать для получения 1 т 45 %-го раствора хлорида цинка?

5. Какой объем 8 н раствора KOH способен прореагировать с 250 г оксида цинка, содержащего 18,6 % примесей, не растворяющихся в едких щелочах ?

## 22. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 21\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** получить представление о химической устойчивости металлов, используемых в качестве электротехнических материалов.

#### 22.1. Краткие теоретические сведения

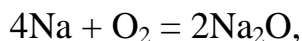
К электротехническим металлам относят медь, серебро, золото, щелочные металлы, алюминий, элементы семейства железа.

Важнейшими свойствами, обуславливающими применение данных металлов в электротехнике, в радиотехнике, в электронике, явились их высокая электропроводность или необычные магнитные свойства. Если принять электропроводность ртути условно за единицу, то электропроводность Ag – 59; Cu – 56,9; Au – 39; Al – 36; Fe – 9,8; Pb – 4,6; Ge – 0,001. Ценными для электротехники являются свойства фотоэлектронной эмиссии, характерные для щелочных металлов, и ферромагнитные свойства Fe, Co, Ni, Cr.

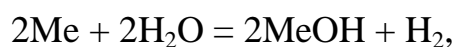
По химическим свойствам данные металлы очень различны: от самых активных и коррозионно-неустойчивых щелочных металлов до химически инертных (благородных и полублагородных) – серебра, золота, меди. Особенности химических свойств Fe, Co, Ni, Cu изложены в разд. 21, Al – в разд. 19.

### 22.1.1. Свойства металлов I группы главной подгруппы

Рассмотрим некоторые химические свойства щелочных металлов. На воздухе металлы хранить нельзя, так как они окисляются с образованием рыхлых оксидов:

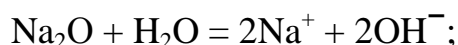


а при нагревании горят с образованием пероксидов:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ . Энергично взаимодействуют щелочные металлы и с другими неметаллами, образуя соли. Обладая высокими отрицательными электродными потенциалами, они бурно реагируют с водой:

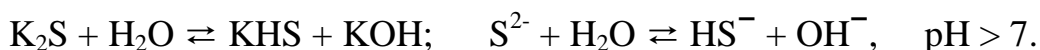


а с кислотами реагируют со взрывом.

Соединения щелочных металлов отличаются большей долей ионной связи, а поэтому оксиды и гидроксиды носят ярко выраженный основной характер (щелочной):

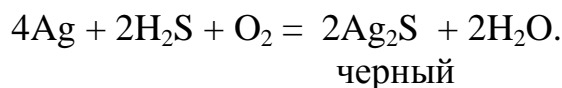


Соли щелочных металлов и слабых кислот подвержены гидролизу:

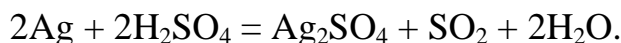


### 22.1.2. Свойства металлов I группы побочной подгруппы

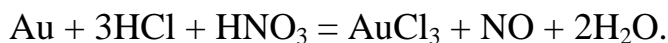
По химическим свойствам стоящие в одной группе со щелочными металлами, но в побочной подгруппе, элементы серебро и золото отличаются высокой устойчивостью на воздухе и в агрессивных средах. Серебро при длительном хранении может потемнеть на воздухе в присутствии сероводорода:



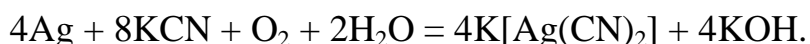
Растворителями серебра могут быть концентрированные азотная и серная кислоты:



Золото хорошо растворяется в «царской водке»:



В горнодобывающей промышленности серебро и золото извлекают из горных пород, где они находятся в виде микровкраплений, используя их способности растворяться в растворе цианида калия (метод Багратиона):



## ***22.2. Экспериментальная часть***

### ***22.2.1. Приборы и реактивы***

Спиртовка, фарфоровый тигель, щипцы тигельные, микрошпатель, натрий металлический, железо, алюминий,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), крахмальный клейстер, сухие соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{HNO}_3$  (конц.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (конц.),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 н),  $\text{HCl}$  (2 н),  $\text{HNO}_3$  (2 н),  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{KCNS}$  (0,01 н),  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KI}$ , соль Мора, лакмус, 3 %-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

### ***22.2.2. Получение пероксида натрия***

Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель. Тигель взять щипцами и нагреть, дать металлу полностью сгореть. Затем охладить полученное вещество и растворить в тигле в 10 каплях воды. Убедиться в образовании пероксида, для чего добавить в тигель по две капли раствора иодида калия и 2 н серной кислоты и одну каплю раствора крахмального клейстера. Какое вещество окрашивает раствор в синий цвет? Записать уравнения реакций. Как получить оксиды щелочных металлов?

### **22.2.3. Взаимодействие меди с кислотами**

Поместить в пробирку кусочек медной стружки и подействовать на нее 5-6 каплями разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдается ли изменение? Прибавить в пробирку 2-3 капли 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и слегка встряхнуть ее. Почему раствор окрашивается в голубой цвет? Налить в три пробирки по 5-6 капель кислот: конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{HNO}_3$  и разб.  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочки медной стружки. Первую пробирку осторожно нагреть. Что наблюдается в каждой пробирке? Написать уравнения реакций. *Опыт проводить в вытяжном шкафу!*

### **22.2.4. Получение комплексного соединения меди**

Налить в пробирку 5-6 капель раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака. Наблюдать образование и растворение осадка  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  вследствие образования комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Составить уравнения реакций.

### **22.2.5. Взаимодействие железа с кислотами**

Налить в четыре пробирки по 5 капель кислот: 2 н  $\text{HCl}$ , 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ), 2 н  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочек железной стружки. Пробирку с концентрированной серной кислотой нагреть. Затем добавить во все растворы по капле 0,01 н раствора роданида калия. В каких пробирках образовались ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ?

Чем объясняется, что при взаимодействии железа с серной кислотой разной концентрации образуются ионы железа различной степени окисления? Записать уравнения реакций растворения железа в различных кислотах.

### ***22.2.6. Взаимодействие алюминия с кислотами и щелочами***

В четыре пробирки положить по кусочку металлического алюминия и добавить по 10-15 капель: в первую – 2 н раствора соляной кислоты, во вторую – 2 н раствора серной кислоты, в третью – концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и в четвертую – 2 н раствора NaOH.

Сравнить активность взаимодействия алюминия с соляной и серной кислотами на холоде. Подогреть пробирки с разбавленными кислотами. По запаху установить, какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с концентрированной серной кислотой на холоде. Осторожно нагреть пробирку. Наблюдать появление мути (выделение свободной серы). Написать уравнения соответствующих реакций.

### ***22.2.7. Гидролиз солей алюминия и натрия***

В пробирку с нейтральным раствором лакмуса (8-10 капель) добавить 1-2 капли раствора соли алюминия. Отметить изменение окраски лакмуса и написать молекулярное и ионное уравнения первой степени гидролиза. Почему гидролиз данной соли не идет до конца? Какие продукты получаются в результате реакции? Как можно уменьшить и усилить гидролиз этой соли?

Налить в три пробирки 6-7 капель дистиллированной воды. В каждую из них добавить такое же количество нейтрального раствора лакмуса. В одну пробирку внести 1 микрошпатель карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в другую – гидрокарбоната натрия NaHCO<sub>3</sub>. Третью пробирку оставить для сравнения.

Сравнить окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в третьей пробирке. Какая среда в растворе карбоната и гидрокарбоната натрия? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций.

### 22.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 22.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Написать электронные формулы атомов лития, цезия, кобальта, алюминия.

2. Написать примеры двух реакций, в которых атом калия является восстановителем. Могут ли атомы щелочных металлов быть окислителями?

3. В результате каких реакций можно получить гидроксид алюминия:

- а) из металлического алюминия;
- б) из корунда?

Написать соответствующие уравнения.

4. Какой из ионов –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  – является более сильным восстановителем? Привести примеры реакций, в которых проявляется это различие.

5. Как получить из металлического железа:

- а) соль железа (II);
- б) соль железа (III) ?

Написать уравнения реакций.

6. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей:  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

7. Как перевести соль железа (II) в соль железа (III)? Как осуществить обратный переход?

8. Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты:

- а)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- б)  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- в)  $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow$  .

1:1

## 23. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 22\*

### ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

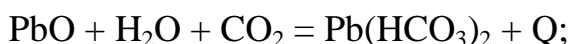
**Цель работы:** ознакомиться с важнейшими типами химических реакций.

#### 23.1. Краткие теоретические сведения

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

1. По изменению числа исходных и конечных веществ различают:

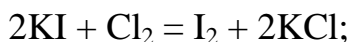
а) реакции соединения, в результате которых из нескольких веществ образуется одно новое вещество:



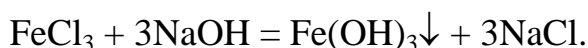
б) реакции разложения, в результате которых из одного вещества образуются несколько новых веществ:



в) реакции замещения, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы в молекулах сложных веществ:



г) реакции обмена, в результате которых молекулы двух веществ обмениваются своими частями:



2. По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делят на:

а) экзотермические – с выделением энергии (+Q);

б) эндотермические – с поглощением энергии (-Q).

3. По признаку обратимости выделяют:

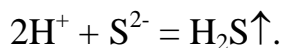
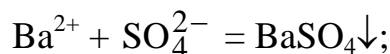
а) обратимые реакции – протекающие в двух взаимно противоположных направлениях:



---

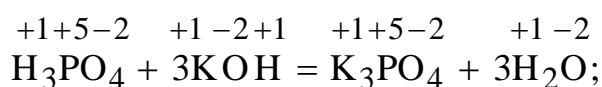
\* Лабораторные работы 22-38 предназначены для студентов металлургических специальностей

б) необратимые реакции – протекающие до полного превращения молекул исходных веществ в молекулы конечных продуктов. Признаки – выпадение осадка, выделение газа, образование слабого электролита:

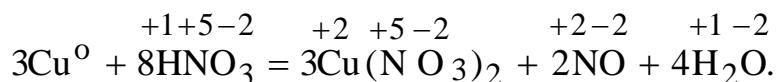


4. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, течение реакции происходит:

а) без изменения степени окисления:



б) с изменением степени окисления:



## 23.2. Экспериментальная часть

### 23.2.1. Приборы и реактивы

Технические весы с разновесами, горелка, ступка, штатив с пробирками, пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, стеклянная палочка; железо (опилки), железный гвоздь, сера (порошок), малахит, наждачная бумага, известковая вода, растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 23.2.2. Реакция соединения

На технохимических весах взвесить (с точностью до 0,1 г) 4 г серы и 7 г мелких железных опилок. Тщательно перемешать их в ступке. Полученную смесь всыпать в пробирку, укрепить пробирку вертикально в штативе и затем сильно подогреть в одном месте у дна. Как только смесь начнет раскаляться, горелку отставить. Написать уравнение реакции.



### **23.2.3. Реакция разложения**

Положить в пробирку немного зеленого порошка основного карбоната меди. Закрывать пробкой с газоотводной трубкой, укрепить горизонтально в штативе и опустить газоотводную трубку в известковую воду.

Как изменяется цвет порошка, прозрачность раствора известковой воды, какие изменения на стенках пробирки? Написать уравнения химических реакций.

### **23.2.4. Реакция обмена**

Налить в пробирку раствор хлористого бария и прибавить к нему раствор сульфата натрия. По какому признаку можно сделать вывод, что реакция обмена прошла? Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

### **23.2.5. Реакция замещения**

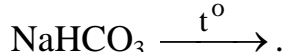
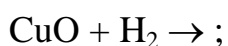
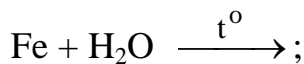
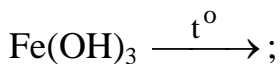
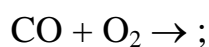
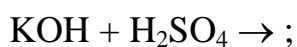
Налить в пробирку раствор медного купороса. Опустить очищенный железный гвоздь. Через некоторое время вынуть гвоздь и наблюдать изменения, происшедшие с ним. Составить уравнение.

## **23.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **23.4. Упражнения для самостоятельной работы**

Дописать уравнения реакций и определить тип реакции:



## 24. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 23\*

### РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

*Цель работы* – получить понятие о растворимости веществ в насыщенных и ненасыщенных растворах.

#### 24.1. Краткие теоретические сведения

Растворимость – это способность веществ растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости служит концентрация его насыщенного раствора. Растворимость выражают коэффициентом растворимости  $R$ , который показывает число граммов вещества, приходящихся на 100 г растворителя в насыщенном растворе при данной температуре. Например: растворимость поваренной соли при 20 °С составляет:

$$36 \text{ г на } 100 \text{ г воды} \rightarrow R_{\text{NaCl}}^{20^\circ \text{C}} = 36 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}.$$

Различают хорошо растворимые вещества ( $> 10$  г вещества в 100 г растворителя), малорастворимые ( $< 1$  г вещества на 100 г растворителя) и практически нерастворимые ( $< 0,01$  г вещества растворяется в 100 г растворителя). Обычно в полярных растворителях лучше растворяются вещества с ионным и ковалентным полярным типом связи.

Процесс растворения кристаллического вещества в жидком растворителе представляет собой два одновременно протекающих процесса.

I процесс. Разрушение кристаллической решетки. При этом разрушается связь между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе, что связано с затратой энергии ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ , т.е. происходит эндотермический процесс).

Энтальпия кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{реш}}$  – это изменение энергии системы в результате деления 1 моля кристаллического вещества на отдельные молекулы или ионы.

В результате первого процесса происходит разрушение кристалла и распределение молекул или ионов между молекулами растворителя.

II процесс. Взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворенного вещества. При таком взаимодействии образуются соединения, называемые сольватами, а в случае, когда растворителем является вода, – гидратами.

При гидратации (сольватации) возникают связи между частицами растворенного вещества и растворителя, сопровождающиеся выделением энергии, – экзотермический процесс. Энтальпией гидратации  $\Delta H_h$  называется изменение энтальпии системы в процессе растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве воды при стандартных условиях ( $\Delta H_h < 0$ ).

Энтальпия (теплота) растворения является суммой энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_h$$

Если  $\Delta H_h$  по абсолютной величине превосходит  $\Delta H_{\text{реш}}$ , то процесс растворения сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ), а если  $\Delta H_{\text{реш}}$  превосходит  $\Delta H_h$  по абсолютной величине, то процесс растворения эндотермический ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ).

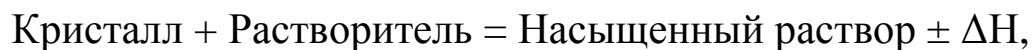
Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы ( $\Delta S_{\text{раств}} > 0$ ), так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом увеличивается неупорядоченность системы.

Возможность самопроизвольного протекания процесса растворения можно определить, вычислив изменение изобарного потенциала системы  $\Delta G_{\text{раств}}^0$  по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_{\text{раств}}^0 = \Delta H_{\text{раств}} - T \Delta S_{\text{раств}}$$

Если изменение изобарного потенциала системы отрицательно, то растворение протекает.

Растворимость веществ зависит от температуры. Растворение большинства солей сопровождается поглощением теплоты. Прилагая принцип Ле Шателье к равновесию:



приходим к выводу, что в тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, повышение температуры приводит к увеличению его растворимости. В случае же экзотермического процесса растворимость с ростом температуры понижается.

Зависимость между растворимостью веществ и температурой удобно изображать графически в виде кривых растворимости (рис.9)

Растворимость,  
г на 100 г воды

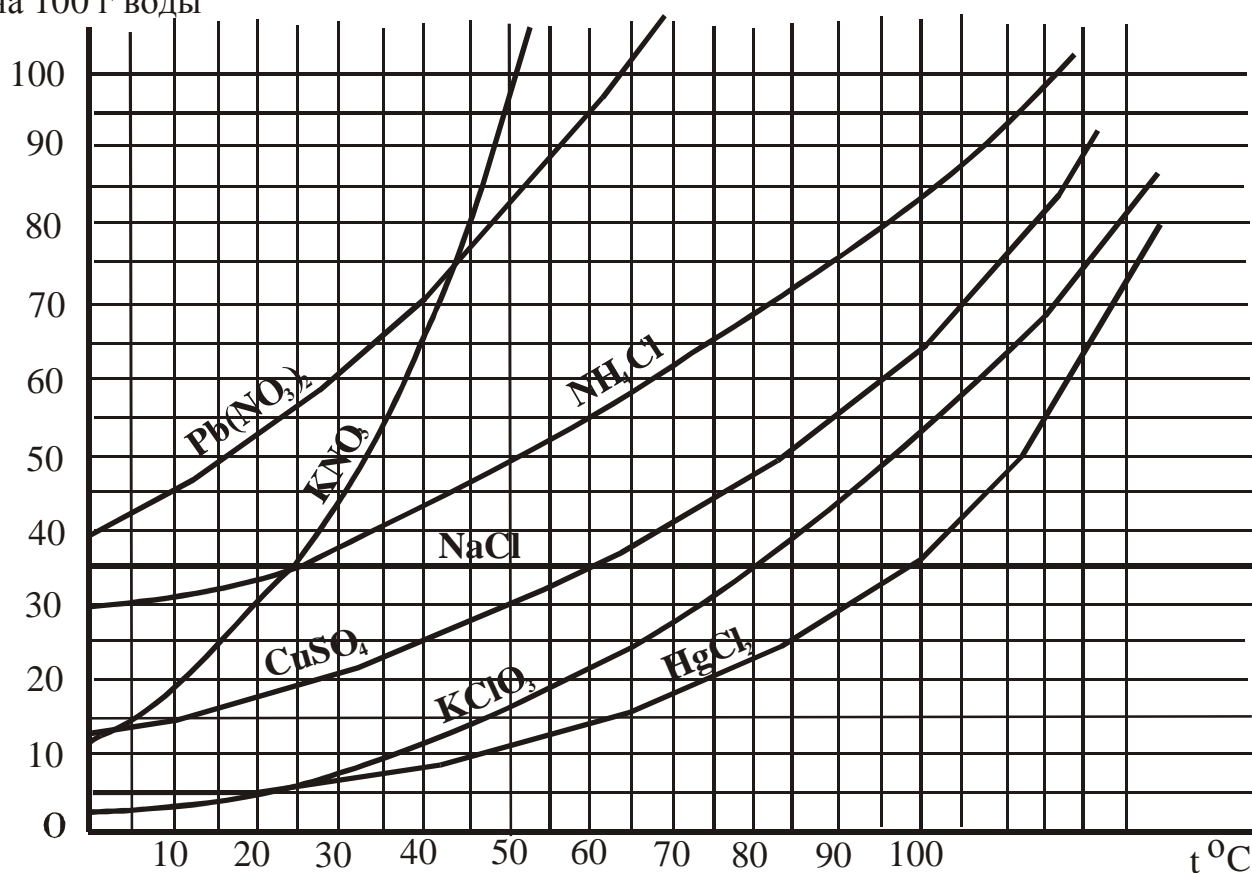


Рис.9. Кривые растворимости различных солей

Так как процесс растворения газа в жидкости сопровождается выделением тепла и уменьшением объема, то согласно принципу Ле Шателье растворимость газа в жидкости увеличивается при повышении давления и при понижении температуры.

Зависимость растворимости газа от давления выражается законом Генри – растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению:

$$X = K P,$$

где  $X$  – растворимость газа, мл в 1 мл жидкого растворителя;

$P$  – давление;

$K$  – коэффициент, характеризующий природу компонентов.

## ***24.2. Экспериментальная часть***

### ***24.2.1. Приборы и реактивы***

Электрические плитки, стаканы емкостью 150 мл, сухие пробирки, вата, порошкообразные  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , пипетки.

### ***24.2.2. Получение пересыщенного раствора***

а) Сухую пробирку до  $1/4$  ее объема наполнить кристаллами тиосульфата натрия, прибавить 1 каплю воды, содержимое пробирки осторожно нагревать до растворения всей соли, опуская пробирку в стакан с горячей водой. На стенках пробирки не должно быть кристалликов соли. Закрыть пробирку ватным тампоном и медленно охладить раствор до комнатной температуры.

б) Открыть пробирку и внести в раствор маленький кристаллик («затравку») той же соли: происходит кристаллизация соли из пересыщенного раствора. Отметить разогревание раствора при кристаллизации («проба рукой»).

### 24.2.3. Проведение аналогичного опыта с ацетатом натрия

(брать 2 капли воды)

Растворы с кристаллами слить в специальную склянку. Почему при выпадении из пересыщенного раствора твердой фазы выделяется тепло? Отметить в журнале сделанные наблюдения.

Построить кривую растворимости  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и определить растворимость при  $37^\circ\text{C}$ , пользуясь следующими данными:

Температура, $^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	60
Растворимость, г на 100 л воды	44,5	52,2	60,8	78,6	88,0	97,6

### 24.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 24.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Выразить в процентах концентрацию насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора хлорида натрия.
2. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Сколько граммов хлорида аммония выделится из раствора при охлаждении его до  $15^\circ\text{C}$ ?
3. Сколько литров воды потребуется для растворения 100 г сулемы  $\text{HgCl}_2$  при  $20^\circ\text{C}$ ?
4. Сколько граммов бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  выкристаллизуется из 70 г насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора, если его охладить до  $10^\circ\text{C}$ ?
5. При какой температуре растворимость нитрата свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и растворимость нитрата калия одинаковы?
6. При какой температуре 20 %-й раствор сульфата меди будет насыщенным?

7. Определить, будет ли растворяться NaCl в стандартных условиях, если известно, что  $\Delta H_{\text{реш. NaCl}} = 774$  кДж/моль;

$$\Delta H_{\text{h NaCl}} = -774 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{раств. NaCl}} = 43,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

## 25. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 24\*

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

**Цель работы:** составить представление о свойствах коллоидных растворов и способах получения их.

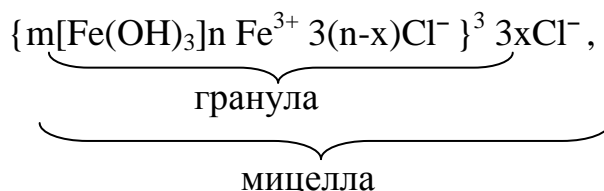
#### 25.1. Краткие теоретические сведения

Растворы представляют собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших частиц вещества, равномерно распределенных в другом веществе. Дисперсные системы отличаются между собой степенью дисперсности, то есть размерами распределенных частиц. В истинных растворах распределенными частицами являются молекулы и ионы растворенного вещества.

Коллоидные растворы представляют собой системы, в которых дисперсная фаза с частицами величиной от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см взвешена в дисперсионной среде.

По размерам частиц коллоидные растворы занимают среднее положение между грубыми взвесями и истинными растворами. Поэтому их можно получить либо дроблением крупных частиц (дисперсионные методы), либо конденсацией молекул в коллоидные частицы (конденсационные методы). Наименьшее количество коллоидного вещества, способное к самостоятельному существованию и определяющее все основные свойства коллоидной системы, называется мицеллой. В состав мицеллы входят: 1) ядро кристаллической структуры или аморфного строения; 2) двойной электрический

слой из сольватированных (гидратированных) ионов; 3) диффузная часть двойного слоя из противоионов. Ион, входящий в ядро частицы и определяющий его заряд, называется потенциалобразующим. Свободные ионы противоположного знака, окружающие заряженную частицу, называются противоионами. Например, мицеллу гидроксида железа (III) можно представить следующей схемой:



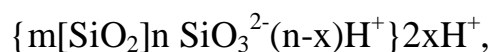
где  $m[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  – ядро мицеллы;

$\text{Fe}^{3+}$  – ионы, прочно адсорбированные на ядре (потенциалоопределяющие ионы);

$3(n-x)\text{Cl}^-$  – часть противоионов, входящих в адсорбционный слой;

$3x\text{Cl}^-$  – ионы, образующие внешний слой.

Мицелла кремниевой кислоты имеет строение:



где  $m \gg n$ .

По отношению коллоидных частиц к окружающей их дисперсионной среде коллоидные растворы делятся на лиофильные (для водных растворов – гидрофильные) и лиофобные (соответственно – гидрофобные). Характерным свойством веществ, образующих лиофильные коллоиды, является их способность поглощать данную жидкость при соприкосновении с ней – способность набухать с образованием геля (студня).

Леофобные коллоиды получаются из веществ, практически нерастворимых в данной жидкости, и представляют собой мельчайшую взвесь кристалликов вещества.

В коллоидных растворах частицы участвуют в броуновском движении, силы тяжести для них невелики и они могут находиться сколь угодно долго во взвешенном состоянии. Устойчивость, связанная с силой тяжести и размерами частиц, называется седиментационной. Седиментационно



устойчивы все коллоидные растворы, так как размер их частиц очень мал и силы тяжести невелики.

Коагуляция – укрупнение частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения. Коагуляция происходит под действием электролитов (иногда неэлектролитов), при изменении температуры, при механическом воздействии, облучении элементарными частицами и т.д. Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную и быструю коагуляцию, называется порогом коагуляции (она выражается в миллимолях на литр коллоидного раствора). Коагуляционная способность электролита связана с валентностью ионов (чем выше валентность, тем меньшая концентрация электролита соответствует порогу коагуляции). Коагулирующий ион должен иметь заряд, противоположный заряду частицы.

Коагуляция гидрофобных коллоидных растворов ведет к образованию рыхлого осадка, почти не включающего в себя окружающую жидкость, и обычно является необратимым процессом.

Коагуляция гидрофильных коллоидов приводит к выделению частиц, захватывающих большое количество окружающей жидкости, и образованию студней (гелей). Этот процесс обратим для лиофильных коллоидных растворов.

## ***25.2. Экспериментальная часть***

### ***25.2.1. Приборы и реактивы***

Стакан на 50 мл, стеклянная палочка, пипетка. Растворы: 0,1 н – NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>; насыщен. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; конц. HCl ( $\rho = 1,19$ ).

### ***25.2.2. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III)***

В стакан емкостью 50 мл налить 20 мл дистиллированной воды и нагреть воду до кипения, после чего нагревание прекратить. В прокипячен-

ную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно внести 30 капель раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагреть и кипятить в течение 1-2 мин. Отметить цвет образовавшегося золя гидроксида железа.

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза хлорида железа (III). Написать формулу мицеллы гидроксида железа (III). Каков знак заряда ее гранулы?

### ***25.2.3. Коагуляция золя гидроксида железа (III) электролитами***

Налить в 3 пробирки по 1-3 мл полученного в предыдущем опыте гидрозоль железа (III). По каплям прибавить растворы:

- а) в первую пробирку – хлорида натрия 0,1 н;
- б) во вторую – сульфата натрия 0,1 н;
- в) в третью – гидрофосфата натрия 0,1 н.

Считать число капель до появления мути или осадка. Как влияет заряд коагулирующего иона на время, проходящее до начала коагуляции?

### ***25.2.4. Взаимная коагуляция зольей***

Налить в пробирку до 2/3 ее объема сероводородной воды и внести в нее одну каплю раствора сульфата меди. Отметить цвет полученного коллоидного раствора сульфида меди. Написать уравнение реакции образования сульфида меди. Составить формулу мицеллы сульфида меди, учитывая, что на поверхности коллоидной частицы адсорбируются ионы  $\text{HS}^-$ , получающиеся в результате диссоциации сероводорода:



Половину полученного коллоидного раствора сульфида меди отлить в другую пробирку и добавить такой же объем коллоидного раствора гидроксида железа (III), полученного в опыте п.25.2.2. Почему произошла коагуляция?

### **25.2.5. Получение геля кремниевой кислоты из золя**

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты (плотность  $1,19 \text{ г/см}^3$ ) внести 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный золь кремниевой кислоты нагреть слабым пламенем горелки до перехода в гель. Какое значение имеет нагревание? Коагуляция каких коллоидов приводит к образованию гелей?

### **25.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **25.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Какими способами можно отличить коллоидный раствор от истинного?
2. Коллоидный раствор иодида серебра был получен добавлением 1 мл 0,001 н раствора иодида калия к 1,2 мл раствора нитрата серебра той же концентрации. Написать уравнение реакции образования иодида серебра и формулу его мицеллы. Какие ионы будет адсорбировать коллоидная частица иодида серебра в том случае, если при получении коллоидного раствора в избытке окажется иодид калия?
3. Составить формулу мицеллы сульфида кадмия, полученной в избытке  $\text{H}_2\text{S}$ .
4. Составить формулу мицеллы сульфида меди, полученной в избытке  $\text{H}_2\text{S}$ .
5. К золю гидроксида железа (III) добавлены в отдельных сосудах одинаковые объемы 0,1 М растворов  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_3\text{PO}_4$ . В каком случае коагуляция наступила раньше? Почему?

6. Составить формулу мицеллы хлорида серебра, полученную в избытке NaCl.

## 26. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 25\*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения жесткости воды.

#### 26.1. Краткие теоретические сведения [1, с.616-619]

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется жесткой водой.

Жесткость подразделяется на карбонатную и некарбонатную. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ; вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . При длительном кипячении воды карбонатная жесткость устраняется, поэтому она называется временной:



Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, остающаяся после такого кипячения, называется постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ .

Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды:

$$J_{\text{В}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

где  $J_{\text{В}}$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

$[\text{Ca}^{2+}]$  – концентрация ионов кальция, мг/л;

$[\text{Mg}^{2+}]$  – концентрация ионов магния, мг/л.



ты делятся на две группы. Одни из них обменивают свои катионы на катионы среды и называются катионитами, другие обменивают анионы и называются анионитами.

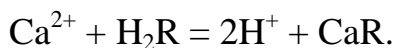
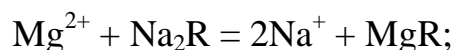
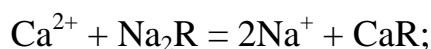
Состав катионитов условно можно выразить общей формулой:



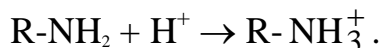
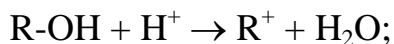
где  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  – подвижные катионы;

$\text{R}^{2-}$  – частица, несущая отрицательный заряд.

Если пропускать воду через слой катионита, то ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  будут обмениваться на ионы кальция и магния. Схематически эти процессы выражаются уравнениями:



Жесткость воды при этом устраняется. Чтобы удалить из воды накопившиеся ионы водорода, изменяющие pH раствора, воду пропускают через аниониты R-OH или R-NH<sub>2</sub>, содержащие одну из основных групп:



## **26.2. Экспериментальная часть**

### **26.2.1. Приборы и реактивы**

Электроплиты, бюретки емкостью 25 мл, мерные колбы емкостью 100 мл, конические колбы емкостью 250 мл, воронки для бюреток, индикатор метиловый оранжевый, 0,1 н раствор соляной кислоты, щелочная смесь (составляется из одинаковых объемов 0,1 н растворов NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### **26.2.2. Определение временной жесткости**

Способ основан на реакции между соляной кислотой и гидрокарбонатами:



При титровании кислотой добавленный в воду индикатор метиловый оранжевый изменит окраску, как только в растворе появится очень небольшой избыток кислоты.

Отмерить с помощью мерного цилиндра в две колбы по 100 мл водопроводной воды и прибавить в каждую по 2-3 капли метилового оранжевого. Одна из колб будет служить контрольной. Во вторую колбу приливать из бюретки по каплям 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска из желтой превратится в оранжево-розовую (цвет сравнивать с цветом в контрольной колбе). Титрование повторяют 2-3 раза. Расхождение в объеме кислоты при титровании не должно превышать 0,05 мл. Для расчетов принимают средний результат.

Расчет временной жесткости воды производить по формуле

$$Ж_{\text{воды}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{воды}}},$$

где  $Ж_{\text{воды}}$  – временная жесткость воды, мэкв/л;

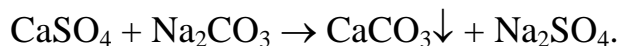
$N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты;

$V_{\text{HCl}}$  – объем раствора кислоты, мл;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, мл.

### **26.2.3. Определение общей жесткости воды**

Способ основан на осаждении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  раствором щелочной смеси, состоящей из NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Щелочную смесь берут в избытке. Непрореагировавшая часть смеси определяется титрованием соляной кислотой. Зная, сколько щелочной смеси ушло на титрование солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , вычисляют общую жесткость воды.

Отмерить мерным цилиндром в колбу 100 мл испытуемой воды и прибавить к ней 20 мл 0,1 н раствора щелочной смеси (10 мл 0,1 н NaOH и

10 мл 0,1 н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Кипятить раствор в течение 3 мин, дать ему остыть и охлажденный раствор профильтровать через складчатый фильтр. К фильтрату добавить 2-3 капли метилового оранжевого и титровать 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски в оранжево-розовую.

Вычислить общую жесткость воды:

$$J_o = \frac{(N_{\text{щ}} V_{\text{щ}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) 1000}{V_{\text{воды}}},$$

где  $J_o$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

$N_{\text{щ}}$  – нормальная концентрация раствора щелочной смеси;

$V_{\text{щ}}$  – объем раствора щелочной смеси, мл;

$N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты;

$V_{\text{HCl}}$  – объем раствора кислоты, израсходованной на титрование, мл;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, мл.

Вычислить постоянную жесткость:

Жесткость постоянная = Жесткость общая – Жесткость карбонатная.

К какому типу жесткости относится исследованная вода?

### ***26.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***26.4. Задачи и вопросы для самостоятельной работы***

1. Что такое временная и постоянная жесткость? В каких единицах она измеряется?

1. Как устраняется карбонатная и постоянная жесткость воды?
2. Почему жесткая вода непригодна для многих технических целей?
3. Почему жесткая вода непригодна для многих технических целей?



4. Вычислить жесткость воды, зная, что для ее устранения пошло 265 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в расчете на  $1 \text{ м}^3$  воды.

5. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна 1,785 мэкв/л. Определить массу  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в 1 л воды.

6. Жесткость воды 3,5 мэкв/л. Какое количество соды необходимо внести в  $3 \text{ м}^3$  воды для устранения жесткости?

7. Рассчитать жесткость воды, в 4 л которой содержится 1,296 г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

## 27. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 26\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУПП ТИТАНА, ВАНАДИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Цель работы* – связать особенности строения атома, физические константы элементов побочных подгрупп IV и V групп с химическими свойствами соединений.

#### 27.1. Теоретическая часть

Титан, ванадий и их аналоги относятся к элементам d-семейства. Атомы имеют в наружном слое по 2 электрона, а заполнению подвергается предыдущий d -подуровень. Отсюда металлические свойства элементов.

Физические свойства элементов отражены в табл. 13.

Сравнение физических констант показывает, что металлические свойства в подгруппах d-металлов сверху вниз ослабевают, увеличивается устойчивость их в агрессивных средах.

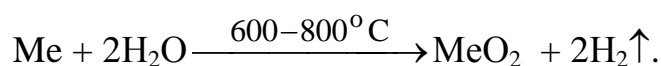
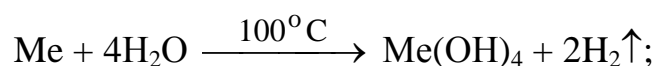
Общим для данных металлов является их способность покрываться на воздухе защитным оксидным слоем. Поэтому в обычных условиях металлы малоактивны. Нагревание и раздробление активизируют металлы. В этих условиях они реагируют с галогенами: азотом, серой, фосфором, углеродом,

кремнием. Ti, Zr, Hf способны поглощать значительные количества водорода. Присутствие гидридов в металлах (состав их MeH<sub>2</sub>) повышает хрупкость сплавов. Образование нитридов и карбидов в сплавах способствует повышению твердости и тугоплавкости.

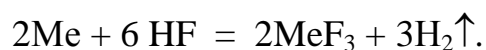
Таблица 13

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	R <sub>ат</sub> , нм	I, кДж/моль	E <sup>o</sup> Me/Me <sup>n+</sup> , В	ρ·10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Ti	+22	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	0,146	658	-1,63	4,505	1953	+2,+3,+4	0.6
Zr	+40	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	0,160	660	-1,43	6,45	2125	+2,+3,+4	0,025
Hf	+72	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	0,159	675	-1,57	13,1	2495	+4,+2,+3	3,2·10 <sup>-4</sup>
V	+23	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	0,134	650	-1,115	5,96	2190	+2,+3,+4,+5	15·10 <sup>-3</sup>
Nb	+41	4d <sup>1</sup> 5s <sup>1</sup>	0,145	664	-1,1	8,57	2731	+5	2·10 <sup>-3</sup>
Ta	+73	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	0,146	743	-	16,6	3273	+5	2·10 <sup>-4</sup>

Порошкообразные металлы подгруппы титана окисляются кипящей водой или водяными парами по схемам :

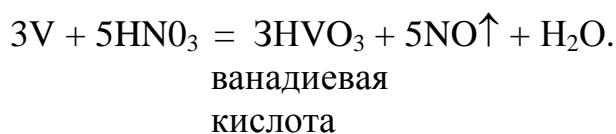
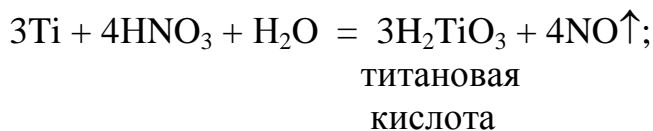


Одним из наиболее активных растворителей этих металлов является раствор плавиковой кислоты любой концентрации:

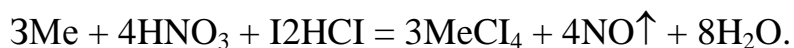


Растворы кислот соляной и разбавленной серной окисляют металлы подгруппы титана до степени окисления +3, а металлы подгруппы ванадия, благодаря поверхностной оксидной пленке, не реагируют ни с водой, ни с растворами кислот.

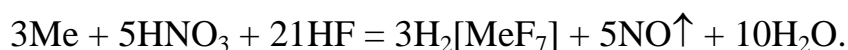
Азотная кислота способна окислять металлы и особенно активно при нагревании :



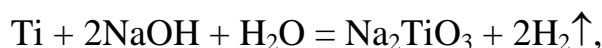
Металлы подгруппы титана способны растворяться в царской водке:



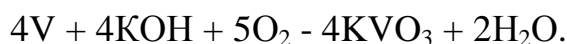
Лучшим растворителем для металлов обеих групп является смесь азотной и плавиковой кислот :



Со щелочами металлы реагируют либо при нагревании:



либо при сплавлении:



Характер оксидов зависит от степени окисления элемента (табл.14).

Таблица 14

Свой-ства	Оксиды	Гидроксиды	Соли
Основ-ные	TiO, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Me(OH) <sub>2</sub> , Me(OH) <sub>3</sub>	MeX <sub>2</sub> , MeX <sub>3</sub>
Амфо-терные	TiO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub>	Ti(OH) <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> титановая кислота  V(OH) <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> тетраванади- евая кислота	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – сульфат титана(IV) Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – титанат натрия (получается при сплавлении)  VOCl <sub>2</sub> – хлорид ванадила
Кислот-ные	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> VO <sub>3</sub> – метаванадиевая кислота  H <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> – ортованадиевая кислота	NaVO <sub>3</sub> } } ванадаты Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> }



В одну пробирку прибавить 5-6 капель 4 н раствора серной кислоты, Наблюдать растворение осадка. Во вторую пробирку прибавить 5-6 капель 4 н раствора щелочи. Растворяется ли осадок в избытке щелочи ?

Сделать вывод, какие свойства  $Ti(OH)_4$  преобладают.

### ***27.2.3. Гидролиз сульфата титана***

Внести в пробирку 3-4 капли раствора сульфата титана (IV) и такой же объем дистиллированной воды. Кипятить раствор 2-3 мин и наблюдать выпадение белого осадка  $TiO(OH)_2$ .

Написать уравнения реакций гидролиза сульфата титана на холоде (по II ступени) и при нагревании (по IV ступени).

### ***27.2.4. Восстановление сульфата Ti (IV) цинком***

В пробирку с раствором сульфата титана (IV) внести кусочек цинка. Содержимое пробирки осторожно нагреть до окрашивания раствора в фиолетовый цвет, характерный для иона титана (III). Написать уравнение реакции.

### ***27.2.5. Получение и свойства оксида ванадия (У)***

Поместить небольшое количество ванадата аммония в фарфоровый тигель и сильно нагреть его до прекращения выделения аммиака. После охлаждения тигеля растворить полученный оксид в воде и проверить раствор на лакмус. Написать уравнения реакций.

### ***27.2.6. Окислительные свойства ванадатов***

К насыщенному раствору ванадата аммония (12-15 капель) добавить 4-5 капель концентрированной соляной кислоты (плотностью 1,19 г/мл ) и 2-3 кусочка цинка. Наблюдать последовательное изменение окраски раствора. При каждом появлении новой окраски перенести по 3 капли раствора в чистые пробирки. Отметить и объяснить изменение желтой окраски на зе-

леную, голубую и снова зеленую, затем – на фиолетовую окраску раствора. Написать уравнения реакций последовательного восстановления соединений ванадия.

### **27.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **27.4. Упражнения для самостоятельной работы**

1. Составить уравнения следующих реакций :



2. Дописать и уравнивать следующие схемы реакций :



## **28. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 27\***

### **СВОЙСТВА ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

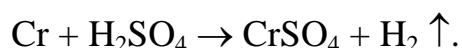
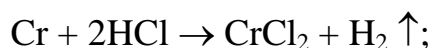
**Цель работы** – изучить химические свойства хрома, свойства его соединений. Познакомиться с применением металлов в технике.

#### **28.1. Краткие теоретические сведения**

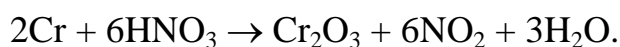
Хром, молибден, вольфрам – элементы VI группы побочной подгруппы периодической системы элементов. Физические свойства хрома, молибдена и вольфрама приведены в табл. 15.

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат, нм}$	$I, \frac{кДж}{моль}$	$E^o_{Me/Me^{n+}}, В$	$\rho \cdot 10^{-3}, \frac{кг}{м^3}$	$T_{пл}, К$	Степень окисления	В природе, мас. %
Cr	24	$\dots 3d^5 4s^1$	0,127	652	-0,74	7,2	2123	+2,+3,+6	$6 \cdot 10^{-3}$
Mo	42	$\dots 4d^5 5s^1$	0,139	688	-0,2	10,2	2894	+4, +6	$3 \cdot 10^{-4}$
W	74	$\dots 5d^4 6s^2$	0,140	770	-0,05	19,2	3663	+4, +6	$6 \cdot 10^{-4}$

При обычной температуре эти металлы не взаимодействуют с кислотой. Хром сохраняет пассивность в широком интервале температур за счет устойчивой оксидной пленки. При горении в кислороде порошкообразный хром образует оксиды :  $CrO$ ,  $Cr_2O_3$ . Молибден и вольфрам реагируют при температурах выше 773-873 К, образуя оксиды:  $MoO_2$ ,  $MoO_3$  и  $WO_2$ ,  $WO_3$ . Все металлы реагируют с фтором на холоде; с хлором – при нагревании, с бромом – только хром и молибден; с йодом – только хром. Молибден и вольфрам дают высшие гексагалиты ( $MoF_6$ ,  $WF_6$ ), хром таких соединений не образует. Хром поглощает водород, молибден и вольфрам поглощают водород при  $T > 1473$  К. С азотом хром, молибден и вольфрам при  $T > 1273$  К образуют нитриды состава  $Me_2N$ ,  $MeN$ . При высоких температурах с углеродом образуются разнообразные карбиды :  $Cr_4C$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoC$ ,  $W_2C$  и  $WC$ . При обычных условиях металлы не взаимодействуют с водой. Хром растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах, вытесняя водород:



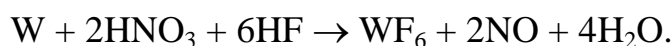
Азотная кислота пассивирует хром :



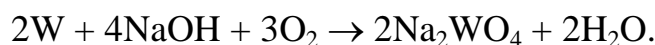
Молибден растворяется в  $HNO_3$  :



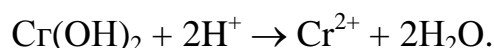
Вольфрам растворяется в азотной кислоте в присутствии плавиковой HF или соляной HCl кислот :



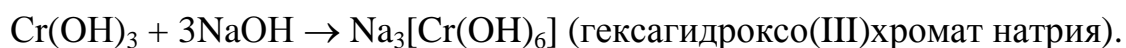
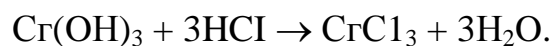
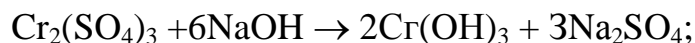
В присутствии окислителей вольфрам реагирует с расплавом щелочи:



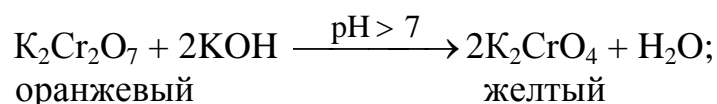
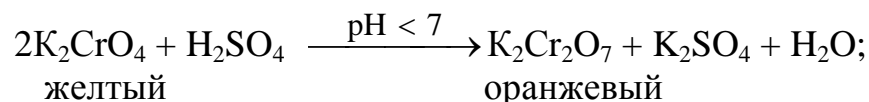
Химический характер гидроксидов хрома соответствует характеру оксидов : Cr(OH)<sub>2</sub> – основание, нерастворимое в воде, растворимое в кислотах:



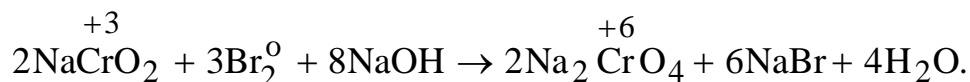
Свежеосаждённый Cr(OH)<sub>3</sub> обладает амфотерными свойствами :



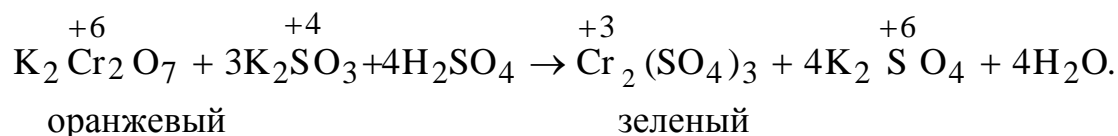
Оксиду CrO<sub>3</sub> соответствуют кислоты : хромовая H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (соли – хроматы), двухромовая – H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (соли – дихроматы). Хромовые кислоты существуют только в растворах. Хроматы легко переходят в дихроматы и наоборот при изменении pH раствора :



Под действием сильных окислителей соединения хрома (III) переходят в соединения хрома (VI):



Соединения хрома (VI) – окислители, особенно в кислой среде. Восстановление хрома (VI) идет до хрома (III). Например :





Нитриды вольфрама, молибдена и хрома – твердые вещества, используемые для упрочнения поверхности других металлов. Карбиды металлов – тугоплавкие, очень твердые вещества. Карбиды вольфрама почти не уступают по твердости алмазу. В современном машиностроении хром, молибден и вольфрам применяются для легирования сталей (нержавеющих, повышенной твердости, инструментальных, жаропрочных).

## **28.2. Экспериментальная часть**

### **28.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички. Растворы: 2 н  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2 н  $\text{NaOH}$ ; 2 н  $\text{HCl}$ ; 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 3 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Сухие вещества:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **28.2.2. Получение гидроксида хрома и определение его свойств**

В две пробирки поместить по 3-4 капли раствора сульфата хрома (III) и добавить по каплям 2 н раствор едкого натра. В первую пробирку добавить по каплям 2 н раствор соляной кислоты, во вторую – 2 н раствор щелочи  $\text{NaOH}$  до растворения осадка.

### **28.2.3. Восстановительные свойства солей хрома (III)**

К полученному в опыте п. 28.2.2 раствору  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$  добавить 1-2 капли щелочи и 3-5 капель 3 %-го раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагреть смесь до изменения окраски.

### **28.2.4. Переход хромата калия в дихромат**

В пробирку внести 3-4 капли раствора хромата калия и прибавить по каплям 2 н раствор серной кислоты.

### **28.2.5. Переход дихромата калия в хромат**

В пробирку внести 3-4 капли раствора дихромата калия и прибавить по каплям 2 н раствор щелочи до изменения окраски.

### 28.2.6. Окислительные свойства дихроматов

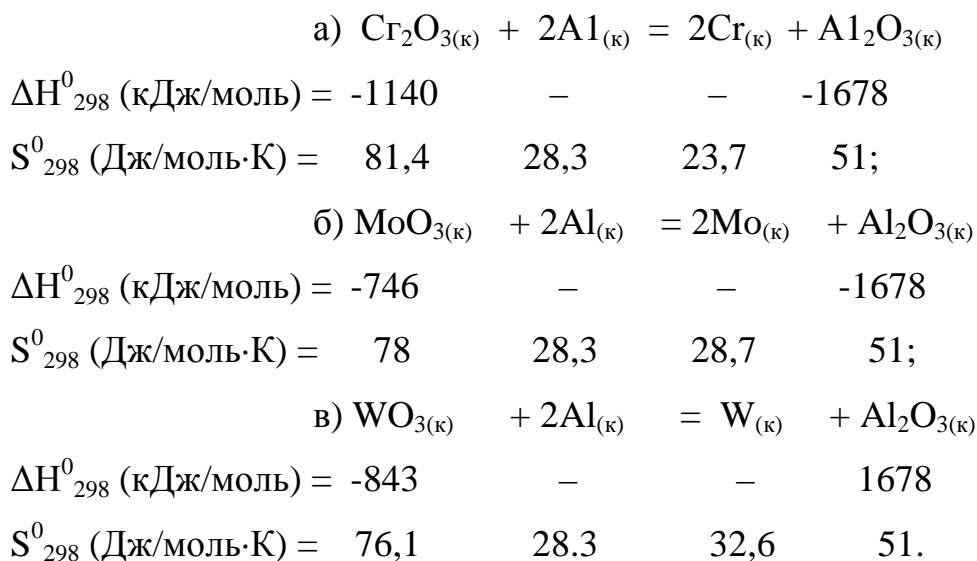
В три пробирки внести по 3-4 капли дихромата калия и такое же количество раствора серной кислоты (1:1). В первую пробирку добавить несколько кристалликов нитрита натрия, во вторую – сульфата железа (II), а в третью – сульфита натрия.

### 28.3. Содержание отчета

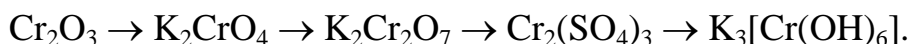
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 28.4. Упражнения и задачи для самостоятельной работы

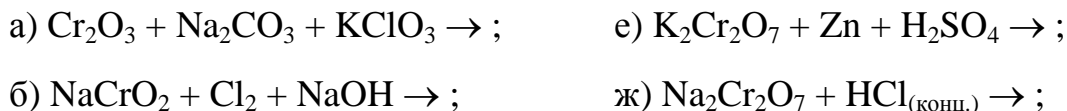
1. Рассчитать тепловые эффекты (при 298 К) реакций и оценить возможность их протекания :

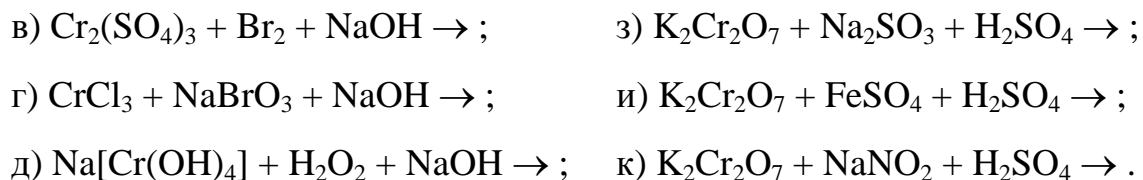


2. Осуществить превращения:



3. Составить уравнения следующих реакций:





## 29. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 28\*

### СВОЙСТВА МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить химические свойства марганца, свойства его соединений.

#### 29.1. Краткие теоретические сведения

Марганец, технеций, рений входят в побочную подгруппу VII группы периодической системы элементов. Физические свойства марганца, технеция и рения приведены в табл. 16.

Таблица 16

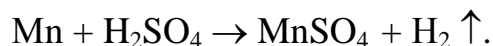
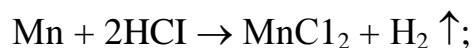
Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{\text{ат}}$ , нм	$I$ , кДж/моль	$E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{\text{пл}}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Mn	25	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	0,130	717	-1,17	7,2-7,3	1520	+2,+3,+4, +6, +7	8·10 <sup>-2</sup>
Tc	43	...4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	0,136	702	+0,4	11,5	2400	+4, +7	—
Re	75	...5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	0,137	769	+0,3	20,5	3448	+5, +7	9·10 <sup>-8</sup>

Порошкообразные марганец и рений сгорают в кислороде, образуя оксиды  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Компактные металлы пассивируются на воздухе. С галогенами марганец образует  $\text{MnF}_2$ ; рений с фтором –  $\text{ReF}_6$ ; с хлором –  $\text{ReCl}_5$ . Марганец и рений при повышении температуры растворяют водород. При повышении температуры  $> 1200^\circ\text{C}$  марганец и рений образуют нитри-

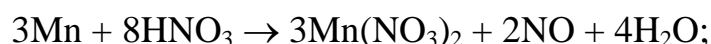
ды:  $\text{Mn}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{N}$ . С углеродом марганец реагирует в расплаве, образуя  $\text{Mn}_3\text{C}$ . Порошкообразный марганец вытесняет водород из воды:



Из раствора соляной и серной кислот марганец также вытесняет водород:



Марганец легко окисляется концентрированными азотной и серной кислотами:



Рений окисляется только азотной кислотой, образуя рениевую кислоту:

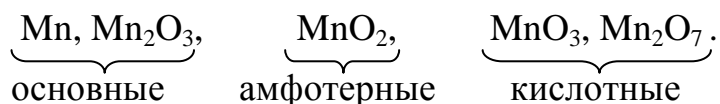


Со щелочами рений в присутствии окислителей образует соли:

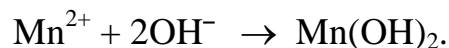


Технеций, как и рений, растворяется в концентрированной азотной кислоте, образуя технециевую кислоту  $\text{HTcO}_4$ .

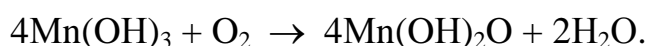
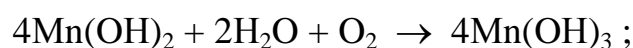
Марганец образует с кислородом соединения:



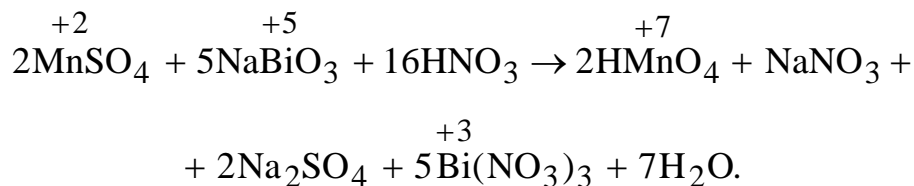
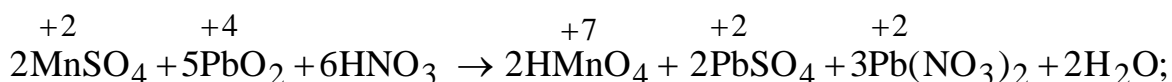
Свойства оксидов рения аналогичны,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  – кислотный. Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов. При взаимодействии солей марганца (II) со щелочами образуется гидроксид бело-розового цвета:



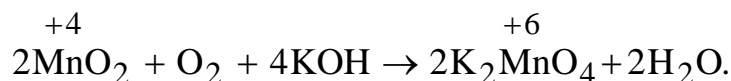
На воздухе этот гидроксид бурет, окисляясь до  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , а затем – до  $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{O}$ :



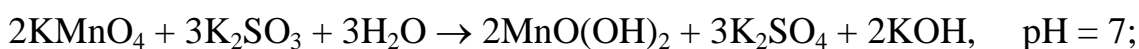
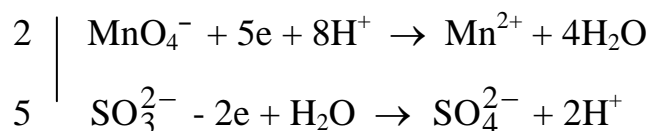
При действии сильных окислителей  $Mn^{2+}$  переходит в  $MnO_4^-$  :



$Mn(OH)_4$  амфотерен, образует при растворении в кислотах соли:  $MnCl_4$ ,  $Mn(SO_4)_2$ ; при растворении в щелочах дает соли марганцоватистой кислоты :  $K_4MnO_4$ ,  $Ca_2MnO_4$ . Манганиты можно получить при сплавлении  $MnO_2$  со щелочами. В присутствии окислителей получаем соли марганцоватой кислоты – манганаты:



Манганаты щелочных металлов растворимы в воде, ионы  $MnO_4^{2-}$  окрашивают растворы в темно-зеленый цвет. Марганцовая кислота  $HMnO_4$  – сильная кислота. Её соли – перманганаты – являются сильными окислителями:



При прокаливании соли марганцевой кислоты разлагаются :



Нитриды марганца  $Mn_3N_2$ ,  $Mn_2N$  – твердые, химически стойкие соединения, упрочняющие поверхность металла. Карбид марганца  $Mn_3C$  обладает высокой твердостью, что используется при легировании сталей. Основная масса марганца в виде ферромарганца (80-85% Mn, до 7 % C; 13-18% Fe) идет для получения сталей и чугунов.

## **29.2. Экспериментальная часть**

### **29.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички, шпатель. Растворы : 2 н  $\text{MnSO}_4$ , 2 н  $\text{NaOH}$ , 2 н  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}$ конц. ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ). Сухие вещества :  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **29.2.2. Гидроксид марганца (II) и его свойства**

В две пробирки внести по 2-3 капли раствора сульфата марганца и по 2-3 капли 2 н раствора щелочи  $\text{NaOH}$ . Первую пробирку оставить на воздухе, во вторую прилить 5-6 капель 2 н раствора соляной кислоты  $\text{HCl}$ .

### **29.2.3. Окисление соли марганца (II) висмутатом натрия**

Поместить в пробирку одну каплю раствора сернокислого марганца и 5-6 капель 2 н раствора азотной кислоты. Добавить шпателем немного висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ .

### **29.2.4. Окислительные свойства диоксида марганца**

В пробирку поместить немного диоксида марганца и 2-3 капли концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ).

### **29.2.5. Окислительные свойства перманганата калия**

В три пробирки внести по 3-4 капли раствора перманганата калия. В первую добавить 2 капли 2 н раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – 3-4 капли 2 н раствора щелочи. Во все три пробирки прибавить по несколько кристалликов сульфита натрия.

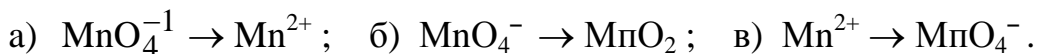
## **29.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

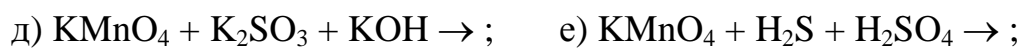
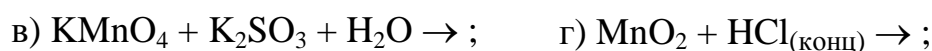
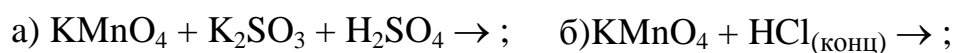
## 29.4. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Сколько граммов перманганата калия потребуется для окисления 7,60 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в нейтральном и кислом растворах ?

2. Написать молекулярные уравнения реакций, соответствующих переходу ионов :



3. Закончить уравнения реакций :



4. Как осуществить превращения :



## 30. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 29\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Цель работы* – изучить важнейшие свойства железа, кобальта, никеля – основных металлов современной индустрии, а также свойства их соединений.

#### 30.1. Краткие теоретические сведения

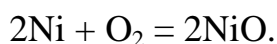
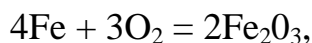
Физические свойства в значительной мере определяют химический характер элементов (табл.17).

Таблица 17

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат}$ , нм	$I$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , $\text{кг/м}^3$	$T_{пл}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Fe	26	$\dots 3d^6 4s^2$	0,126	762	-0,44	7,87	1812	+2, +3, +6	4,0
Co	27	$\dots 3d^7 4s^2$	0,125	758	-0,277	8,84	1765	+2, +3	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni	28	$\dots 3d^8 4s^2$	0,124	736	-0,25	8,91	1728	+2, +3	$2 \cdot 10^{-2}$

Наиболее характерной особенностью простых веществ данных металлов является их повышенная магнитная восприимчивость. В чистом виде все три металла пластичны; примеси сильно влияют на механические свойства.

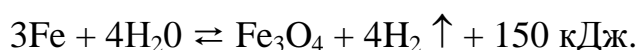
Химическая активность уменьшается от железа к никелю. В мелко раздробленном виде эти металлы самовоспламеняются на воздухе (пиррофорны), а в компактной массе устойчивы к кислороду воздуха. Загораются при нагревании :



Углерод при высоких температурах взаимодействует с Fe, Co, Ni, образуя карбиды состава  $\text{Me}_3\text{C}$ ,  $\text{Me}_2\text{C}$ . На основе  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит) готовят тугоплавкие стали с различными свойствами. Нитриды металлов получают косвенным путем. Азотированная сталь приобретает высокую коррозионную стойкость и твердость, сопротивление износу.

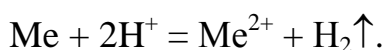
Продукты взаимодействия металлов семейства железа с серой и фосфором – сульфиды и фосфиды – оказывают вредное влияние на качество сплавов.

При высоких температурах железо взаимодействует с водяным паром по уравнению





Соляная, разбавленная серная кислоты растворяют Fe, Co, Ni с образованием солей металлов (II) :

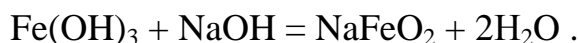


Концентрированные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) и  $\text{HNO}_3$  (60 %) в холодном состоянии пассивируют данные металлы. При разбавлении или нагревании металлы растворяются в кислотах до степени окисления +3. Продуктами восстановления  $\text{HNO}_3$  могут быть  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{NH}_3$  (с разбавлением понижается степень окисления), а  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

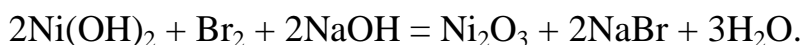
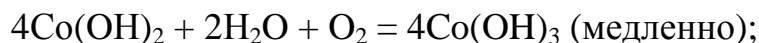
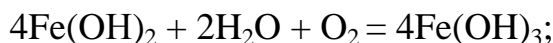
Со щелочами Fe, Co и Ni не реагируют.

Железо образует с кислородом несколько оксидов:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Аналогичны по составу оксиды Co и Ni. Все оксиды нерастворимы в воде и щелочах. С кислотами они образуют соли.

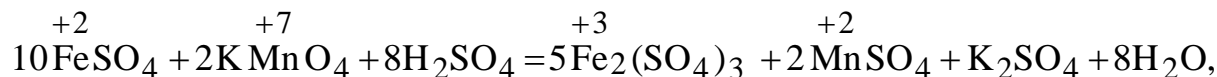
Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  и  $\text{Me}(\text{OH})_3$  растворяются в сильных кислотах, а  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – и в концентрированных горячих щелочах с образованием ферритов:



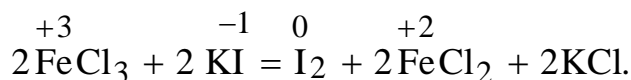
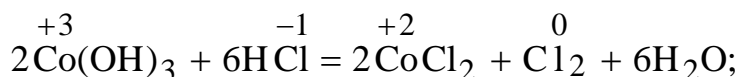
Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  неустойчивы в окислительных средах. В ряду  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$  устойчивость возрастает:



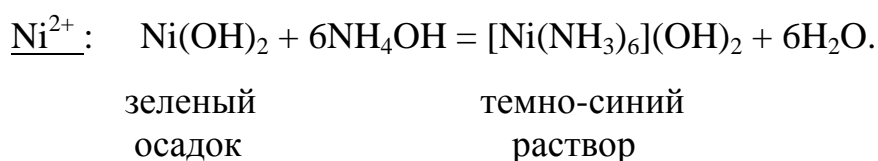
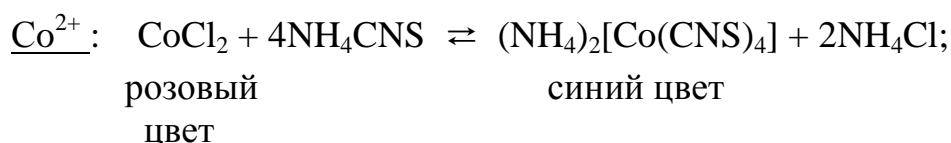
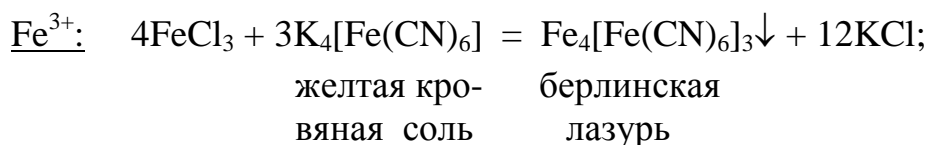
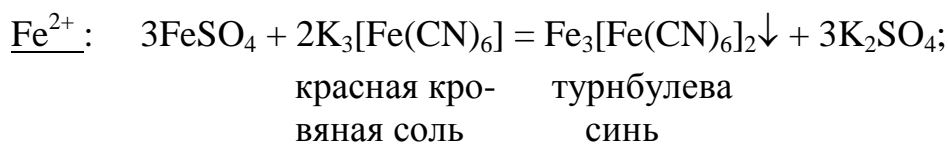
Соединения Me (II) проявляют восстановительные свойства:



а соединения Me (III) могут быть слабыми окислителями:



Качественные реакции на ионы :



## **30.2. Экспериментальная часть**

### **30.2.1. Реактивы**

2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>; конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; насыщ. и разб. раствор NH<sub>4</sub>CNS; растворы FeSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], KCl; изоамиловый спирт.

### **30.2.2. Взаимодействие железа с кислотами**

В три пробирки налить по 5 капель 2н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В четвертую пробирку поместить 3 капли концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$ ). В каждую пробирку поместить немного железных опилок; пробирку с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагреть. Затем в каждую пробирку прибавить по 1 капле роданида аммония или калия. Убедиться в том, что в соляной и разбавленной серной кислотах образуются ионы Fe (II), а в азотной и концентрированной серной кислотах – ионы Fe (III). Написать уравнения реакций.

### ***30.2.3. Получение гидроксидов Fe (II), Co (II), Ni (II)***

Налить в пробирки отдельно по 5-7 капель растворов солей Fe (II), Co (II), Ni (II) и подействовать на них раствором щелочи до выпадения осадков, а в пробирке с солью кобальта – до изменения выпавшего вначале синего цвета осадка основной соли кобальта  $\text{CoOHCl}$  в розовый  $\text{Co(OH)}_2$ . Пробирки сохранить для следующего опыта.

### ***30.2.4. Окисление дигидроксидов в тригидроксиды***

Полученные в предыдущем опыте осадки размешать стеклянной палочкой, слегка нагреть. Изменение наблюдается только в пробирке с  $\text{Fe(OH)}_2$ . В пробирки с  $\text{Co(OH)}_2$  и  $\text{Ni(OH)}_2$  прилить под тягой несколько капель бромной воды. Нагреть пробирку с  $\text{Ni(OH)}_2$ , наблюдать почернение осадка вследствие образования  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  черного цвета.

Написать уравнения реакций и сделать вывод об относительной легкости окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

### ***30.2.5. Восстановительные свойства $\text{Fe}^{2+}$***

Поместить в пробирку 5-6 капель раствора перманганата калия и 2 капли 2н раствора серной кислоты, затем 5-6 капель раствора  $\text{FeSO}_4$ . Обратить внимание на обесцвечивание раствора вследствие восстановления в кислой среде фиолетового  $\text{MnO}_4^-$  в практически бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом

### ***30.2.6. Окислительные свойства иона $\text{Fe}^{3+}$***

Налить в пробирку 3-4 капли раствора KI и подействовать на него раствором соли железа (III). Убедиться в образовании свободного иода с помощью крахмального клейстера. Написать уравнение реакции.

### **30.2.7. Комплексные соединения железа**

а) Получение берлинской лазури. К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель воды и каплю раствора гексацианоферрата (III) калия (желтой кровяной соли). Наблюдать появление осадка берлинской лазури. Исследовать отношение берлинской лазури к действию щелочи.

б) Получение турнбулевой сини. К раствору соли Мора прибавить 1-2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Образуется осадок турнбулевой сини. Проверить отношение осадка к действию щелочи. Написать уравнения реакций.

в) Получение роданида железа (III). К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавить каплю раствора роданида калия или аммония. Исследовать отношение роданида  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  к щелочам. Сравнить наблюдаемое явление с предыдущими случаями образования комплексов железа.

### **30.2.8. Комплексные соединения кобальта**

Налить в пробирку 2-3 капли розового раствора соли кобальта (II) и добавить несколько капель насыщенного раствора  $\text{KCNS}$ . Добавить в пробирку несколько капель амилового спирта и встряхнуть ее. Наблюдать появление синего кольца в верхнем слое раствора. Сделать вывод об устойчивости комплекса  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  в различных средах.

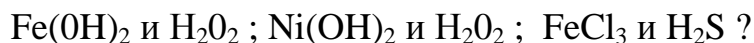
## **30.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

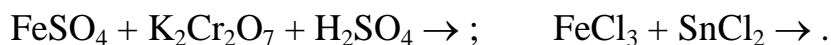
### 30.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Как можно из металлического железа получить : а) соль железа (II); б) соль железа (III)?

2. Могут ли существовать совместно :



3. Дописать уравнения реакций :



## 31. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 30\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ, ЦИНКА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами важнейших электротехнических металлов подгруппы меди, а также со свойствами цинка и его соединений.

#### 31.1. Краткие теоретические сведения

Элементы подгрупп меди и цинка являются последними d-металлами в своих периодах. Поэтому металлический характер их в значительной мере ослаблен. Они относятся либо к числу благородных (Ag, Au), либо к числу полублагородных (Cu, Hg) металлов. Об их сравнительной химической инертности свидетельствуют физические константы ( табл. 18).

По величинам радиусов и ионизационных потенциалов видно, что металлическая активность в подгруппах сверху вниз падает.

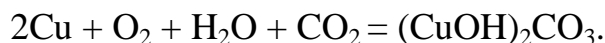
d-подуровень предыдущего слоя в подгруппе цинка стабилизируется, поэтому участие в химических связях принимают только s-электроны последнего слоя. Из особенностей физических свойств металлов следует от-

метить высокую ковкость, пластичность и электропроводность элементов подгруппы меди.

Таблица 18

Сим-вол элемента	За-ряд ядра	Элект-ронная формула	$R_{ат, нм}$	$I, \frac{кДж}{моль}$	$E^0_{Me/Me^{n+}}, В$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$T_{пл}, К$	Степень окисления	В природе, мас.%
Cu	29	...3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	0,128	745	0,34	8,96	1356	+1, +2	10 <sup>-2</sup>
Ag	47	...4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	0,144	730	0,79	10,5	1234	+1, +2	10 <sup>-5</sup>
Au	79	...5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	0,144	890	1,69	19,3	1336	+1, +3	5·10 <sup>-7</sup>
Zn	30	...3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	0,139	906	-0,76	7,13	693	+2	10 <sup>-2</sup>
Cd	48	...4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	0,156	867	-0,4	8,65	594	+2	10 <sup>-5</sup>
Hg	80	...5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	0,160	1006	0,85	13,6	234	+1, +2	10 <sup>-6</sup>

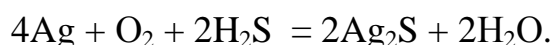
С кислородом на воздухе реагирует медь, покрываясь зеленым налетом основной соли :



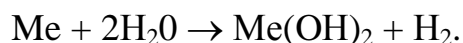
Цинк и кадмий покрываются защитным слоем оксидов ZnO и CdO, предохраняющим их от дальнейшего разрушения. При нагревании медь окисляется до CuO или Cu<sub>2</sub>O, а ртуть – до HgO. Оксиды серебра и золота получают косвенным путем :



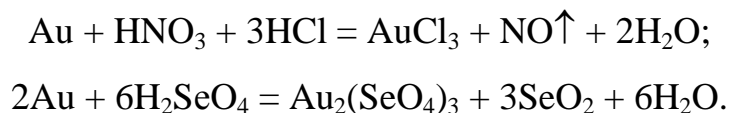
Серебро на воздухе тускнеет вследствие взаимодействия с сероводородом и кислородом с образованием черного сульфида серебра :



С водой реагируют только Zn и Cd, обладающие отрицательными электродными потенциалами, да и то при нагревании, при снятии оксидного слоя:



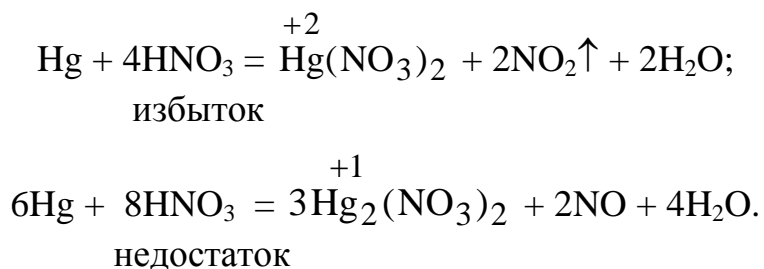
С кислотами, где окислитель – катион  $H^+$ , реагируют также только Zn и Cd. Остальные металлы растворяются в кислотах, в которых роль окислителя выполняет анион кислотного остатка. Золото растворяется только в царской водке и в селеновой кислоте:



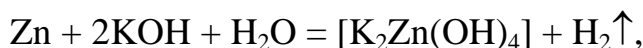
На способности меди, золота и серебра быстро растворяться в цианистых растворах основан метод извлечения этих металлов из руд :



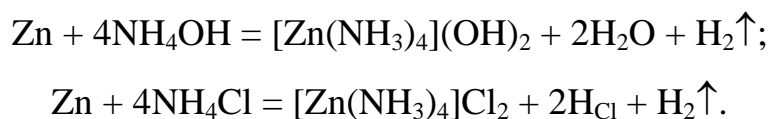
Для ртути лучшим растворителем является азотная кислота. В зависимости от количества кислоты могут получаться разные соли :



Только цинк легко растворяется в щелочах:



а также в растворе гидроксида аммония и насыщенного хлорида аммония:



Медь растворяется в аммиаке только в присутствии сильного окислителя:



Характеристика важнейших соединений элементов дана в табл.19.

Оксиды и гидроксиды		Соли
основные	амфотерные	
$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuOH}$	$\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ с преобладанием основных	$\text{CuCl}$ , $\text{CuCl}_2$ , $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4]$ , (купраты) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
$\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$ – основания нет		$\text{AgNO}_3$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
$\text{Au}_2\text{O} \rightarrow \text{AuOH}$		$\text{AuCl}$ , $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$
	$\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_3$ с преобладанием кислотных	$\text{AuCl}_3$ , $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ (аураты)
	$\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{ZnCl}_2$ , $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (цинкаты)
$\text{CdO} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$		$\text{CdSO}_4$ , $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$ (автокомплекс)
$\text{HgO} \rightarrow$ – основания нет, $\text{Hg}_2\text{O} \rightarrow$ – основания нет		$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{K}_2[\text{HgS}_2]$ , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

### ***31.2. Экспериментальная часть***

#### ***31.2.1. Реактивы***

2н растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ; конц. растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , 40 %-й раствор  $\text{NaOH}$ ; растворы солей  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 2н раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; металлический  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  и образец медного сплава.

#### ***31.2.2. Отношение меди к разбавленным и концентрированным кислотам***

В три пробирки поместить по кусочку меди и прибавить по 5-6 капель 2н растворов кислот соляной, серной, азотной. Прodelать аналогичный опыт с концентрированными кислотами без нагревания и при нагревании



(осторожно!). С какими кислотами взаимодействует медь? Как изменяется цвет раствора, какие ионы обуславливают эту окраску? Какие газы при этом выделяются?

### ***31.2.3. Получение и свойства гидроксида меди (II)***

В трех пробирках получить гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Для этого налить по 3-4 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и 2н раствора  $\text{NaOH}$ . В одну из пробирок прибавить 5-6 капель 2н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в другую – 40 %-го раствора щелочи. Что наблюдается? Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксида меди (II)?

Третью пробирку осторожно нагреть на пламени горелки. Почему изменился цвет осадка? Сделать вывод о термической устойчивости гидроксида меди (II).

### ***31.2.4. Получение аммиачного комплекса меди (II)***

В пробирку с раствором сульфата меди прибавлять по каплям 2 н раствор аммиака до полного растворения выпавшего вначале осадка основной соли  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ . Отметить последовательное изменение окраски. Какие ионы обуславливают данные цвета? Написать уравнения реакций образования основной соли и растворения ее с образованием комплексной соли, где  $\text{KЧ}_{\text{Cu}^{2+}} = 4$ . Написать уравнение диссоциации полученного комплексного соединения. Какое основание сильнее – гидроксид меди или комплексное основание меди? Ответ мотивировать.

### ***31.2.5. Обнаружение меди в сплавах***

Очистить поверхность металлического образца наждаком, промыть водой, обсушить фильтровальной бумагой и нанести на образец одну каплю

концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Через минуту нанести на то же место несколько капель водного раствора аммиака. Синяя окраска раствора указывает на присутствие меди в сплавах. Составить уравнения проделанных реакций.

### ***31.2.6. Растворение цинка в кислотах и щелочах***

Налить в две пробирки по 4-5 капель 2 н растворов серной и азотной кислот, а в третью - концентрированной серной кислоты. Во все пробирки внести по кусочку цинка и слегка нагреть. Наблюдать растворение цинка. Какие газы выделяются в каждом отдельном случае ?

Таким же способом проверить растворимость цинка в 2 н растворе соляной кислоты и в 2 н растворе щелочи.

### ***31.2.7. Получение гидроксидов цинка и кадмия и исследование их свойств***

Налить в две пробирки по 3-4 капли раствора соли цинка, в две другие – столько же раствора соли кадмия. В каждую пробирку добавлять по каплям 2 н раствор щелочи до появления белых студенистых осадков гидроксидов. Испытать отношение полученных оснований к кислотам и щелочам. Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксидов ?

### ***31.2.8. Сульфиды цинка, кадмия, ртути***

Налить в три пробирки отдельно по 5-6 капель раствора солей цинка, кадмия и ртути и подействовать на них несколькими каплями  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{S}$  (*под тягой !*). Отметить цвет осадков и написать уравнения реакций. Попытаться растворить осадки разбавленной соляной кислотой. Какой из осадков растворяется ?

### ***31.2.9. Комплексные соединения цинка, кадмия, ртути***

Налить в две пробирки отдельно по 5-6 капель раствора соли цинка и соли кадмия, в каждую добавить понемногу раствора гидроксида аммония

до образования осадков, а затем - до их растворения. Написать уравнения реакций образования аммиакатов цинка и кадмия. Координационное число Zn и Cd равно 4.

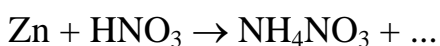
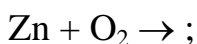
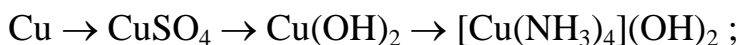
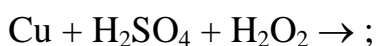
Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли ртути и добавить в нее по каплям раствор KI. Наблюдать сначала образование осадка, а затем его растворение с образованием комплексного иона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ .

### ***31.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***31.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить уравнения реакций:



2. Написать формулу комплексного цианида и аммиаката серебра, принимая координационное число серебра равным 2. Чем отличаются комплексные ионы серебра в этих двух соединениях ?

3. Какое основание – CuOH или Cu(OH)<sub>2</sub> – проявляет более основные свойства ?

## 32. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 31\*

### СВОЙСТВА УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ, ОЛОВА, СВИНЦА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить некоторые свойства простых веществ и соединений элементов главной подгруппы IV группы периодической системы Д.И. Менделеева.

#### 32.1. Краткие теоретические сведения

К главной подгруппе IV группы относятся типичные элементы: углерод, кремний, а также германий, олово, свинец.

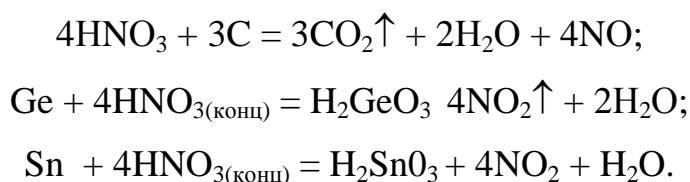
В подгруппе с ростом порядкового номера увеличивается атомный радиус, неметаллические свойства ослабевают, а металлические – усиливаются: углерод и кремний – неметаллы; германий, олово и свинец – металлы.

Физические свойства элементов приведены в табл. 20.

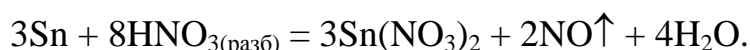
Таблица 20

Символ элемента	За-ряд ядра	Электронная формула	Степень окисления	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , К	T <sub>кип</sub> , К	R <sub>ат</sub> , нм			I, кДж/моль	ЭО	Электродный потенциал, В	В природе, мас. %
							A <sup>0</sup>	A <sup>+2</sup>	A <sup>+4</sup>				
C	6	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	3,51	-	-	0,077	-	0,02	1087	2,55	-	0,14
Si	14	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	2,33	1685	2753	0,117	-	0,039	786	1,9	-	27,6
Ge	32	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	5,32	1210	3125	0,122	0,065	0,04	760	2,0	+0,05	10 <sup>-4</sup>
Sn	50	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	+2,+4	7,2	505	2473	0,158	0,102	0,06	707	1,8	-0,14	4·10 <sup>-3</sup>
Pb	82	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	+2,+4	11,34	600	2013	0,175	0,126	0,07	719	1,8	-0,126	10 <sup>-4</sup>

Различия в химической природе простых веществ отчетливо проявляются в их отношении к азотной кислоте. При окислении азотной кислотой углерод переходит в  $\text{CO}_2$ , германий – в германиевую кислоту, а олово – в оловянную кислоту:



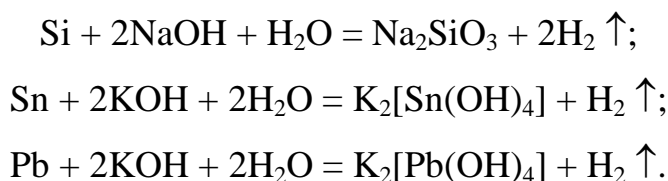
В разбавленной азотной кислоте олово ведет себя как металл, переходя в нитрат олова (II):



Свинец по отношению к  $\text{HNO}_3$  любой концентрации выступает как металл и образует в ней  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Кремний растворяется в смеси  $\text{HF}$  с  $\text{HNO}_3$ .

При нагревании кремний, олово и свинец взаимодействуют с водными растворами щелочей :

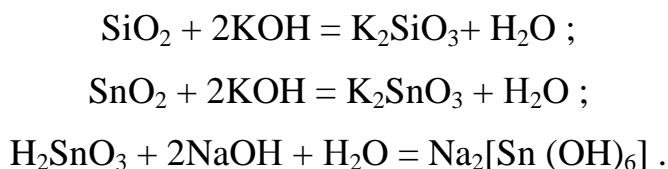


Германий растворяется в щелочах лишь в присутствии окислителей :

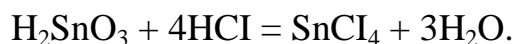
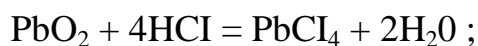


Элементы подгруппы образуют оксиды типа  $\text{RO}_2$  и  $\text{RO}$ , а водородные соединения – типа  $\text{RH}_4$ . Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидраты остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у германия, а основные – у свинца. От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений.

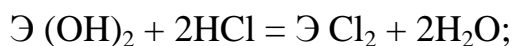
Кислотный характер оксидов и гидроксидов элементов подгруппы хорошо проявляется в их взаимодействии со щелочами :



Основной характер высших оксидов и гидратов элементов подгруппы подтверждается их взаимодействием с кислотами :

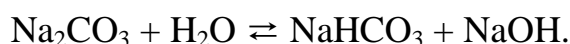


Степень окисления +2 наиболее характерна для свинца. Оксиды (II) углерода и кремния безразличны. Оксиды (II) и гидраты (II) германия, свинца и олова амфотерны. Они взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами :

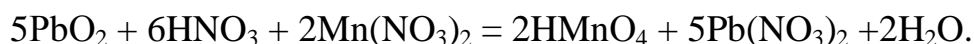


У производных  $\text{Pb}^{+2}$  преобладают основные, а у  $\text{Ge}^{+2}$  кислотные свойства.

Соли слабых угольной и кремниевой кислот в водных растворах подвергаются гидролизу. Например :



Соединения  $\text{Pb}^{+2}$  являются сильными окислителями :



Широко используемой качественной реакцией на соли угольной кислоты является их взаимодействие с сильными кислотами, в результате которого выделяется углекислый газ :



## **32.2. Экспериментальная часть**

### **32.2.1. Приборы и реактивы**

Тугоплавкие пробирки, горелки. Порошок древесного угля, оксид свинца (II) или (IV), ткань, гранулированный свинец и олово, кристаллические  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , 1н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1н раствор  $\text{NaOH}$ , раствор  $\text{HNO}_3$

1:1, конц.  $\text{HNO}_3$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40 %-й раствор  $\text{NaOH}$ , насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , раствор соли  $\text{Mn (II)}$ , раствор  $\text{SnCl}_4$ .

### ***32.2.2. Восстановительные свойства углерода***

Равные объемы порошков угля и оксида свинца смешать и поместить в тугоплавкую пробирку, закрепленную горизонтально в штативе. Пробирку хорошо прогреть и смесь прокалить. Закончить опыт, когда появится капелька расплавленного свинца. Объяснить наблюдаемое. Составить уравнение реакции.

### ***32.2.3. Гидролиз карбонатов и силикатов***

В три пробирки влить по 2 мл дистиллированной воды и по 2-3 капли раствора фенолфталеина. Затем ввести в первую пробирку несколько кристаллов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , во вторую – несколько кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ , а в третью – 5-6 капель раствора силиката натрия. Объяснить, почему окраска раствора различная. Составить уравнения реакций гидролиза взятых солей.

### ***32.2.4. Взаимодействие карбонатов и силикатов с растворами кислот***

В одну из четырех пробирок поместить  $\text{CaCO}_3$ , во вторую –  $\text{NaHCO}_3$ , в третью –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в четвертую – 5 мл концентрированного раствора силиката натрия. В каждую из первых трех пробирок добавить по 5-6 капель 1 н раствора  $\text{HCl}$ , а в четвертую – 3 мл 20 %-го раствора  $\text{HCl}$  и перемешать стеклянной палочкой.

Объяснить наблюдаемое явление. Составить уравнения соответствующих реакций.

### ***32.2.5. Огнестойкость ткани и целлюлозы, пропитанной силикатами***

Кусочек ткани (или фильтровальной бумаги) пропитать насыщенным раствором жидкого стекла. Продержав его в растворе 10-15 минут, сушить над пламенем горелки и, держа пинцетом, внести в пламя для испытания на огнестойкость. Для сравнения внести в пламя такой же кусочек этого материала без пропитки.

### ***32.2.6. Отношение олова и свинца к кислотам***

Испытать поведение олова и свинца в кислотах (HCl 1н, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1н, HNO<sub>3</sub> конц., HNO<sub>3</sub> раствор 1:1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц.) на холоде и при нагревании. Для каждого опыта использовать гранулу металла и по 1-2 мл раствора кислот.

### ***32.2.7. Отношение олова и свинца к растворам щелочей***

Испытать поведение олова и свинца в 40 %-м растворе NaOH на холоде и при нагревании, используя для опыта по 1-2 мл раствора щелочи и по 1-2 гранулам металла.

### ***32.2.8. Получение гидроксида олова (IV) и исследование его амфотерности***

К раствору SnCl<sub>4</sub> прилить раствор аммиака. Полученный осадок испытать по отношению к соляной кислоте и избытку щелочи NaOH. Объяснить наблюдаемое. Составить уравнения реакций.

### ***32.2.9. Окислительные свойства соединений свинца (IV)***

(Работать под вытяжкой !) В пробирку с крупинкой диоксида свинца прилить 2-3 капли концентрированной азотной кислоты и смесь прокипя-



тить. Затем прибавить в пробирку 2-3 капли раствора соединения Mn (II). Смесь еще раз прокипятить. Дать раствору отстояться и наблюдать красно-фиолетовую окраску раствора (ион  $\text{MnO}_4^-$ ). Составить уравнение реакции.

### 32.3. Содержание отчета

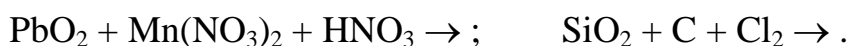
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 32.4. Упражнения и задачи

1. После прохождения  $1 \text{ м}^3$  воздуха через раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  образовалось 2,64 г  $\text{BaCO}_3$ . Вычислить процентное содержание  $\text{CO}_2$  в воздухе.

2. Чем объясняется устойчивость свинца по отношению к разбавленной и умеренно концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и неустойчивость по отношению к концентрированным ее растворам (более 80 %) ?

3. Закончить уравнения реакций :



4. Из 54 г кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо приготовить 10 %-й раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Сколько для этого надо воды ?

5. Чем объяснить способность молекулы CO выступать в качестве лиганда в комплексных соединениях ?

6. Как объяснить характер изменения устойчивой степени окисления в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb ?

### 33. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 32\*

#### СВОЙСТВА БОРА, АЛЮМИНИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить химические свойства бора, алюминия, свойства соединений бора и алюминия, ознакомиться с легкими конструкционными сплавами на основе алюминия.

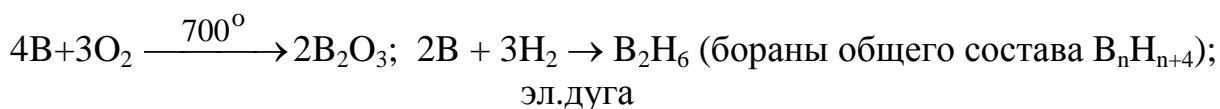
##### 33.1. Краткие теоретические сведения

Бор и алюминий – элементы главной подгруппы третьей группы периодической системы элементов. Физические свойства бора, алюминия и аналогов по подгруппе приведены в табл. 21.

Таблица 21

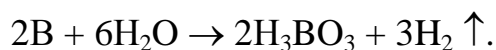
Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат}$ , нм	$I$ , кДж/моль	$E^0_{Me/Me^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
B	+5	...2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	0,097	808	-	1,73	2573	+3, -3	3·10 <sup>-4</sup>
Al	+13	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	0,143	577	-1,66	2,70	933	+3	8,8
Ga	+31	...4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	0,139	579	-0,52	5,90	302,8	+3	1,5·10 <sup>-3</sup>
In	+49	...5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	0,166	558	-0,34	7,31	429	+3	1·10 <sup>-5</sup>
Tl	+81	...6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	0,171	589	-0,33	11,68	577	+1, +3	3·10 <sup>-4</sup>

При обычных условиях бор очень инертен. При нагревании активность его возрастает и он взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и металлами :

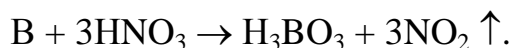




При температуре красного каления бор реагирует с водой :



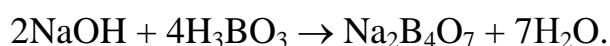
В разбавленных кислотах бор не растворяется. Азотная и серная (концентрированные) окисляют бор до борной кислоты :



Оксид бора обладает кислотными свойствами. При растворении в воде получаем слабую борную ортокислоту :

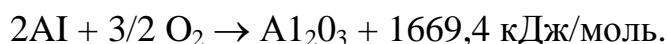


При обезвоживании борной кислоты, нагревая, получаем борную метакислоту  $\text{HBO}_2$ , тетраборную кислоту  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . При действии щелочей на борную ортокислоту получаем соли тетраборной кислоты:



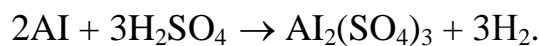
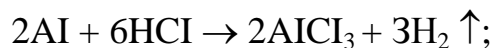
Карбид  $\text{B}_4\text{C}$  и нитрид бора  $\text{BN}$  обладают высокой температурой плавления и твердостью. Используются в качестве абразивных материалов. Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , используется при пайке и сварке металлов, в производстве эмалей, для изготовления лампового и оптического стекла. Добавление бора в сплавы придает им мелкозернистость, улучшает их механические свойства.

Алюминий очень активный металл, обладает большим сродством к кислороду. В результате окисления на его поверхности образуется оксидная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сплошная и беспористая, плотно сцепленная с металлом, чем и объясняется его высокая стойкость в атмосферных условиях, в морской воде. Порошкообразный алюминий при нагревании энергично сгорает на воздухе :

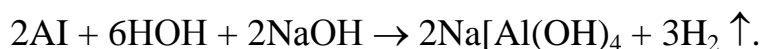


Алюминий, лишенный защитной пленки, энергично взаимодействует с водой, растворами соляной и серной кислот, вытесняя водород :

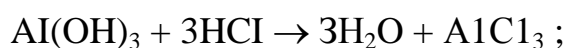
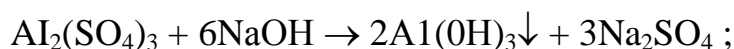




Оксид и гидроксид алюминия проявляют амфотерные свойства, поэтому алюминий хорошо растворяется в щелочах :



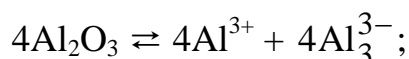
Гидроксид алюминия в воде практически не растворяется, но растворяется и в кислотах, и в щелочах :



Соли алюминия (кроме фосфатов, силикатов и некоторых других) хорошо растворимы в воде. В растворах они полностью или частично гидролизуются :

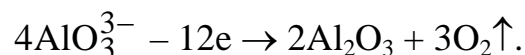
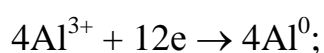


Получают алюминий при электролизе расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



на катоде (-)

на аноде (+)



Сплавы алюминия применяются в самолетостроении, ракетостроении, в промышленном и гражданском строительстве, судостроении, в химической промышленности (производство азотной кислоты), в электротехнике и радиотехнике. Алюминий применяется в производстве взрывчатых смесей, при получении тугоплавких металлов (W, Cr, Mo), для защиты металлов от коррозии. Искусственные рубины используются в качестве подшипников в часовых механизмах, в качестве основной составной части оптических излучателей – лазеров.

## **33.2. Экспериментальная часть**

### **33.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички. Растворы : 2 н HCl, 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 н HNO<sub>3</sub>, 2 н Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 2 н Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 2 н NaOH. Лакмус нейтральный. Концентрированные кислоты: HCl ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), HNO<sub>3</sub> ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Сухие вещества: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, гранулы Al.

### **33.2.2. Получение борной ортокислоты**

В пробирку поместить немного буры Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и добавить 5-6 капель воды, подогреть. В насыщенный раствор буры внести 2-3 капли конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **33.2.3. Гидролиз тетрабората натрия**

В пробирку с 5-6 каплями нейтрального раствора лакмуса добавить 3-4 капли раствора Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

### **33.2.4. Взаимодействие алюминия с кислотами**

а) В три пробирки внести по 5-6 капель 2н растворов кислот: соляной, серной, азотной. В каждую пробирку опустить по кусочку алюминия.

б) В три пробирки внести по 6-8 капель концентрированных кислот: соляной ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), серной ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), азотной ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). В каждую пробирку внести кусочек алюминия. Нагреть пробирки на водяной бане.

### **33.2.5. Растворение алюминия в водном растворе щелочи**

Внести в пробирку кусочек алюминия и добавить 5-6 капель воды. Нагреть пробирку и добавить 5-8 капель 2 н раствора едкого натра.

### **33.2.6. Гидроксид алюминия, его получение и свойства**

В две пробирки внести по 5-6 капель 2н раствора сульфата алюминия и добавить по каплям 2 н раствор едкого натра. В первую пробирку добавить 5-6 капель 2 н раствора серной кислоты, во вторую – 5-6 капель 2 н раствора едкого натра.

### **33.2.7. Гидролиз солей алюминия**

В пробирку внести 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса и добавить 3-4 капли 2 н раствора сульфата алюминия.

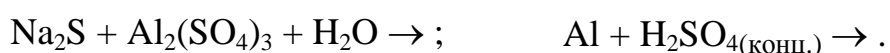
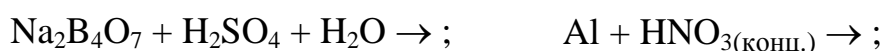
### **33.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

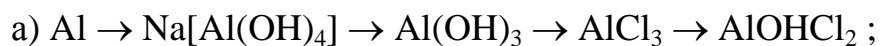
### **33.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. При работе гальванического элемента  $Al/Al_2(SO_4)_3//Cr_2(SO_4)_3/Cr$  масса катода увеличилась на 31,2 г. Определить, на сколько уменьшилась масса анода.

2. Закончить уравнения реакций :



3. Осуществить следующие превращения :



### 34. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 33\*

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА, СУРЬМЫ, ВИСМУТА

**Цель работы:** изучить некоторые свойства соединений элементов главной подгруппы V группы.

### 34.1. Краткие теоретические сведения

Физические свойства простых веществ (табл.22), образованных элементами главной подгруппы V группы, изменяются так же, как и в ранее рассмотренных подгруппах.

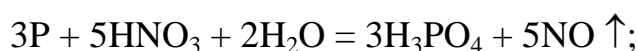
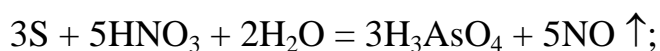
Таблица 22

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат},$ нм	$I,$ $\frac{кДж}{моль}$	$\rho \cdot 10^{-3},$ кг/м <sup>3</sup>	$T_{кип},$ К	$T_{пл},$ К	Степень окисления	В природе, мас. %
N	7	...2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	0,071	1400	0,00125	77	63	-3,0,+1,+2, +3,+4,+5	0,03
P	15	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	0,13	1013	2,7	553	317	-3,0,+3,+5	0,04
As	33	...4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	0,148	947	5,7	1090	885	-3,0,+3,+5	$1 \cdot 10^{-4}$
Sb	51	...5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	0,161	834	6,7	1900	903	-3,0,+3,+5	$5 \cdot 10^{-5}$
Bi	83	...6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	0,182	703	9,8	1700	544	0,+3,+5	$2 \cdot 10^{-5}$

С кислородом элементы подгруппы азота образуют оксиды общей формулы  $R_2O_3$  и  $R_2O_5$ , которым соответствуют кислородные кислоты типа  $HRO_2$  и  $HRO_3$ . По отношению к кислороду, сере, фтору, хлору элементы подгруппы азота наряду со степенью окисления +5 проявляют и степень окисления +3. Последняя более характерна для висмута.

С водородом элементы подгруппы азота образуют соединения типа  $RH_3$ , которые в водных растворах не образуют ионов водорода.

Элементы подгруппы азота можно отнести в основном к неметаллам, однако мышьяк и сурьма проявляют и металлические свойства, а у висмута они преобладают. Эта закономерность хорошо прослеживается при взаимодействии простых веществ с азотной кислотой. Фосфор, мышьяк и сурьма с концентрированной  $HNO_3$  образуют соответствующие кислоты:

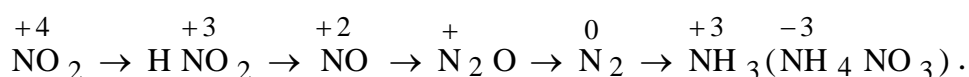


Висмут же в концентрированной  $HNO_3$  пассивируется, а с разбавленной – дает нитрат, т.е. ведет себя как металл:

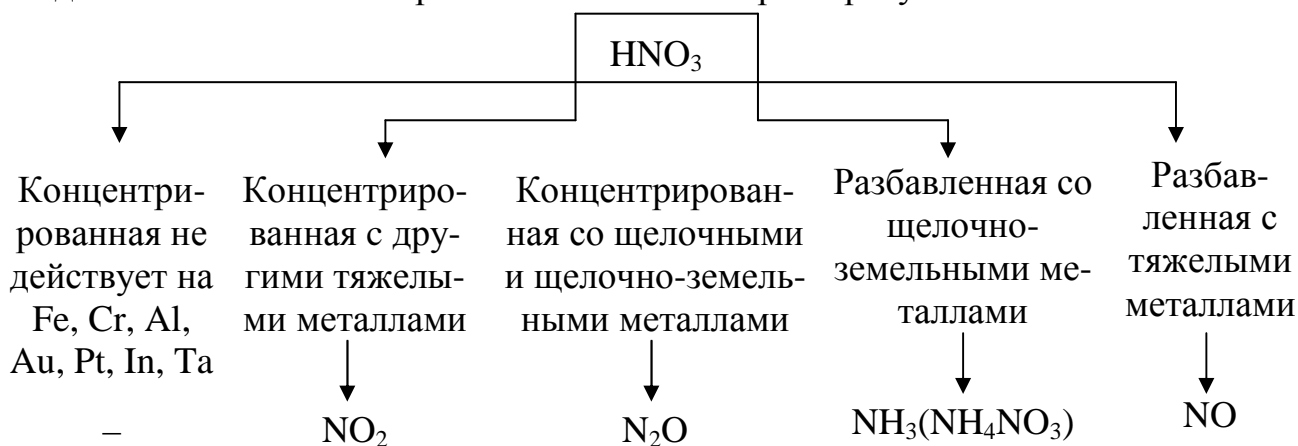


Соединения висмута (V) и азота(V) являются сильными окислителями.

Исключительной особенностью окислительных способностей азотной кислоты следует считать ее отношение к металлам. При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется, он окисляется, образуя воду. Кислота же в зависимости от концентрации и активности металла может восстанавливаться до соединений:

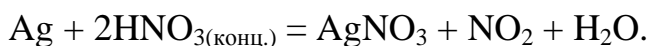


Восстановление азотной кислоты различной концентрации при взаимодействии с металлами разной активности характеризует схема:

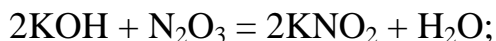




Например:



В ряду оксидов и гидроксидов элементов подгруппы азота, в которых элементы проявляют степень окисления +3, усиливается основной характер. Так,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  взаимодействуют с растворами щелочей, образуя нитриты, гидроксоарсенаты (III) и гидроксостибаты:



Наоборот,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  легко взаимодействует с кислотами, образуя соли  $\text{Bi}$  (III), а со щелочами практически не реагирует.

Оксиды и гидраты элементов со степенью окисления элемента +5 кислотны по химической природе. Им соответствуют анионные комплексы типа  $[\text{ЭO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{Э}(\text{OH})_6]^-$ , образующиеся при взаимодействии соответствующих соединений со щелочами. Например:



## ***34.2. Экспериментальная часть***

### ***34.2.1. Приборы и реактивы***

Набор тугоплавких пробирок и газоотводных трубок. Сухие вещества: хлорид аммония, гидроксид кальция, цинк, магний, медь, висмут, железо, лучинка. Растворы веществ: концентрированная азотная кислота; раствор  $\text{HNO}_3$  1:1; спиртовой раствор фенолфталеина; концентрированный и 1 н растворы соляной кислоты; 25 %-й раствор аммиака; йодная вода; 0,5 н раствор  $\text{KMnO}_4$ ; растворы соединений сурьмы (III) и висмута (III); 0,5 н раствор  $\text{MnSO}_4$ ; растворы висмутата(V) натрия; 40 %-й и 10 %-й растворы  $\text{NaOH}$ .

### 34.2.2. Получение аммиака из аммонийных солей и опыты с ним

В сухую пробирку всыпать тщательно перемешанную смесь равных объемов хлорида аммония и гидроксида кальция, закрыть пробкой с газоотводной трубкой и укрепить в штативе, как показано на рис.10. На газоотводную трубку надеть сухую пробирку для сбора  $\text{NH}_3$ . Смесь осторожно нагреть. После наполнения аммиаком осторожно, не переворачивая, снять пробирку и закрыть крышкой.

Аммиак растворить в воде, содержащей фенолфталеин. Для этого пробирку с аммиаком погрузить отверстием в ванну с водой. Объяснить наблюдаемое.

К отверстию газоотводной трубки (рис.10) поднести стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Объяснить наблюдаемое явление.

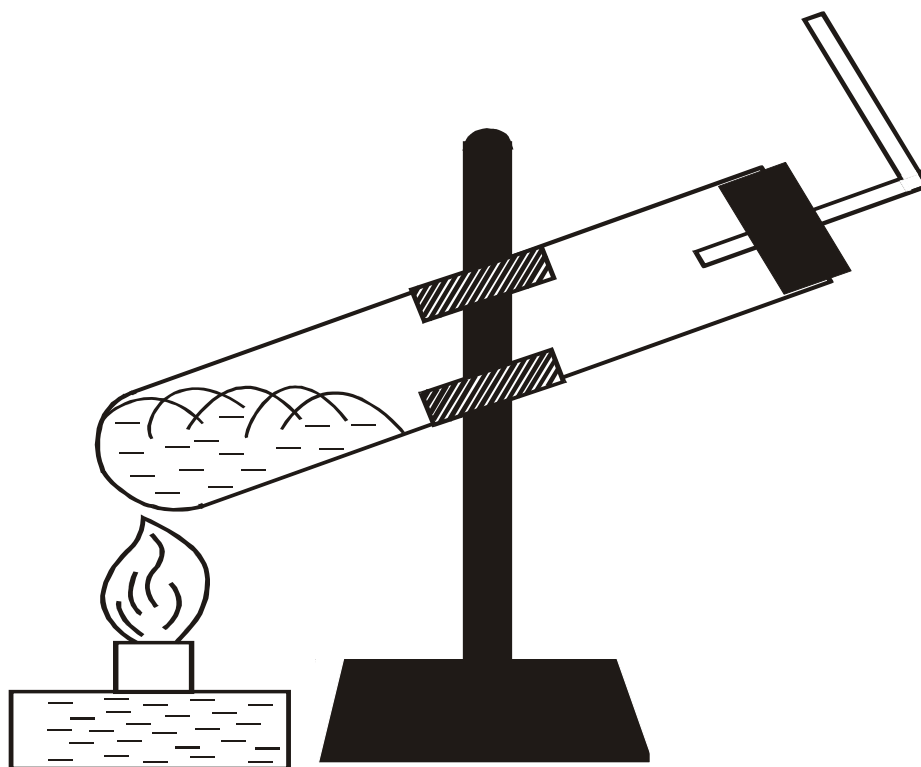


Рис.10

### **34.2.3. Восстановительные свойства аммиака**

Внести в пробирку 3-4 капли йодной воды и 2-3 капли 25 %-го раствора аммиака. Йодная вода изменит окраску. Объяснить причину этого. Написать уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется йодом до свободного азота.

В пробирку внести 3-4 капли перманганата калия и 3-5 капель 25 %-го раствора аммиака. Слегка подогреть на пламени горелки. Объяснить наблюдаемое. Написать уравнение соответствующей реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а осадок представляет собой оксид марганца (IV)  $MnO_2$ .

### **34.2.4. Реакция хлорида аммония с оксидом меди (II)**

Сильно нагреть маленькую полоску листовой меди, держа ее щипцами. По охлаждении исследовать металл, отметить изменение в цвете. Снова нагреть до накаливания. Затем посыпать немного твердого хлорида аммония на горячий металл и дать остыть. Наблюдаемое явление объяснить. Где находит применение эта реакция?

### **34.2.5. Отношение азотной кислоты разной концентрации к простым веществам (тяга!)**

а) Положить маленькие кусочки магния, цинка, меди, висмута и железа в отдельные пробирки. Добавить по 10-15 капель концентрированной азотной кислоты. Прodelать то же, добавляя раствор азотной кислоты (1:1) к металлам.

б) В пробирку с концентрированной азотной кислотой внести тлеющую лучинку (углерод). Наблюдать ее воспламенение. Объяснить наблюдаемые явления, составить уравнения реакций.

### **34.2.6. Окисление соединений сурьмы (III) (тяга!)**

К подкисленному раствору соединения Sb (III) прилить раствор иода. Объяснить исчезновение окраски.

### **34.2.7. Окислительные свойства соединений висмута (V)**

К 3-4 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  прилить 2-3 капли раствора  $\text{MnSO}_4$  и внести стеклянной палочкой висмутат (V) натрия. Объяснить появление розово-малиновой окраски.

### **34.2.8. Получение и сравнение химической природы гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III)**

Получить гидроксиды сурьмы (III) и висмута (III) по обменной реакции. Установить, который из них амфотерен.

## **34.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **34.4. Упражнения и задачи для самостоятельной работы**

1. Привести уравнения реакций и обосновать условия получения NO в промышленности и в лаборатории.
2. Как освободить кислород от примесей аммиака, аммиак – от примесей  $\text{CO}_2$ ?
3. Аммиачная вода первого сорта, выпускаемая заводами синтетического аммиака, содержит 25 % аммиака по массе. В каком ее количестве содержится 5 моль аммиака?

4. Газы в лаборатории часто сушат путем пропускания их через концентрированную серную кислоту. Почему этот способ не применим для осушения аммиака?

5. Как изменяется восстановительная активность в ряду As (III) – Sb (III) – Bi (III) и окислительная активность в ряду As (V) – Sb (V) – Bi (V) ?

6. Как изменяются энергии связи Э-Н и устойчивость молекул в ряду  $\text{H}_3\text{N} - \text{H}_3\text{P} - \text{H}_3\text{As} - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$  ? Как изменяется в этом ряду сродство к протону и чем это объясняется ?

### 35. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 34\*

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КИСЛОРОДА. ВОДОРОДНЫЕ И КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

**Цель работы:** ознакомиться с получением и свойствами кислорода, а также с получением и свойствами некоторых соединений серы.

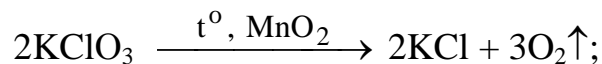
##### 35.1. Краткие теоретические сведения

Физические свойства в значительной мере определяют химический характер элементов (табл.23).

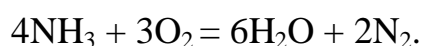
Таблица 23

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$\Delta O$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	Степень окисления	В природе, мас. %
O	+8	$\dots 2s^2 2p^4$	0,066	3,50	0,00143	54,2	-2, -1 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), +2 ( $\text{OF}_2$ )	47
S	+16	$\dots 3s^2 3p^4$	0,104	2,60	2,07	392,3	-2, +4, +6	0,1

В лаборатории кислород получают разложением хлората калия в присутствии катализатора – оксида марганца (IV) или разложением перманганата калия:



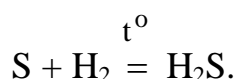
Важнейшее химическое свойство кислорода – способность образовывать оксиды со всеми элементами (они не получены только для первых трех инертных газов), а также взаимодействовать со сложными веществами, проявляя окислительные свойства.



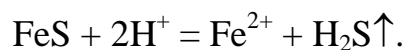
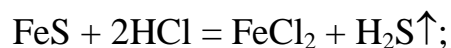
Кислород – эффективное средство интенсификации металлургических процессов. При задувании в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, значительно повышается температура пламени, в результате чего ускоряется процесс плавки и увеличивается производительность печи. В сталеплавильном производстве замена воздуха кислородом (полная или частичная) приводит не только к интенсификации этих процессов, но и к улучшению качества получаемых сталей.

Состав соединений серы, их характер отражены в табл.24.

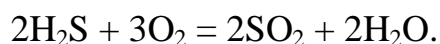
Сероводород может быть получен при соединении серы с водородом:



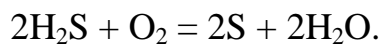
Но обычно его получают действием разбавленной  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на сульфид железа (II):



На воздухе сероводород горит голубым пламенем с образованием диоксида серы и воды:



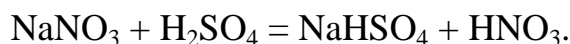
При недостатке кислорода образуется сера и вода:



Сероводород очень ядовит.

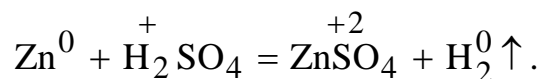
Степень окисления	Газообразные соединения	Водные растворы	Соли	Окислительно-восстановительные свойства
-2	H <sub>2</sub> S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ , $K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ сероводородная кислота	Na <sub>2</sub> S, CuS – сульфиды; NaHS, KHS – гидросульфиды	H <sub>2</sub> S проявляет только восстановительные свойства: $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S}$
+4	SO <sub>2</sub>	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ , $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ сернистая кислота	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> – сульфиты; NaHSO <sub>3</sub> , Ca(HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – гидросульфиты	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> и ее соли – восстановительные: $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ и окислительные: $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
+6	SO <sub>3</sub>	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ серная кислота	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> – сульфаты; KHSO <sub>4</sub> , Ca(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – гидросульфаты	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – только окислительные: $2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Концентрированная серная кислота обугливает органические вещества: сахар, бумагу, дерево, волокна и т.д., отнимая от них воду. Как сильная нелетучая кислота, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вытесняет из сухих солей другие кислоты. Например:



Очень важное химическое свойство H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – отношение ее к металлам. Разбавленная и концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> реагирует с ними различно.

Разбавленная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> окисляет своими ионами водорода только металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода. Например:

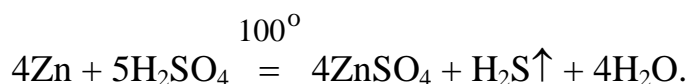
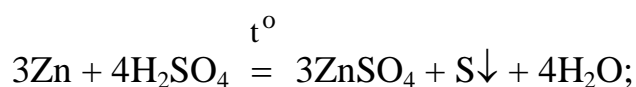


В этой реакции Zn<sup>0</sup> – восстановитель, а ионы H<sup>+</sup> – окислители.

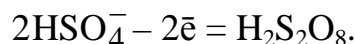
Концентрированная же  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является окислителем за счет серы со степенью окисления +6. Она окисляет металлы, стоящие в ряду напряжений до серебра включительно. Продукты ее восстановления могут быть различными в зависимости от активности металла и от условий (концентрация кислоты, температура). При взаимодействии с малоактивными металлами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  восстанавливается до  $\text{SO}_2$ :



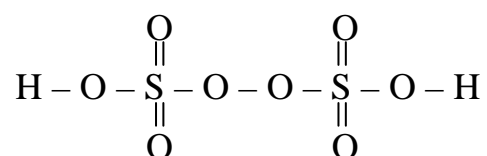
При взаимодействии с более активными металлами продуктами восстановления могут быть как  $\text{SO}_2$ , так и свободная сера и сероводород:



При электролизе 50 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на аноде разряжаются ионы  $\text{H}_2\text{SO}_4^-$ . Последние, теряя свои заряды, соединяются попарно и образуют пероксодвусерную или надсерную кислоту  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :

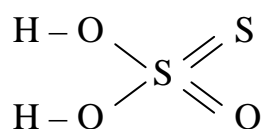


Строение ее выражается формулой:



Два атома кислорода образуют «цепочку», характерную для пероксидов. Такие кислоты получили название пероксикислот (надкислот). Все пероксикислоты обладают, подобно пероксидам, сильными окислительными свойствами.

Если прокипятить водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с серой и, отфильтровав излишек серы, оставить охлаждать, то из раствора выделяется новое вещество –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Это вещество – соль тиосерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :





Соли тиосерной кислоты называются тиосульфатами. Из них наиболее употребителен тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , известный под неправильным названием «гипосульфит».

## **35.2. Экспериментальная часть**

### **35.2.1. Приборы и реактивы**

Пробирки, железный штатив, прибор для получения сероводорода, тигли, лучины, горелки, синяя лакмусовая бумага, перманганат калия, хлорат калия, диоксид марганца, сульфид железа, сульфит натрия, медь (стружка), цинк (гранулированный и порошок), железо (стружка), сероводородная вода. Растворы: 0,5 н  $\text{KMnO}_4$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 2 н  $\text{HNO}_3$ ; 2 н и с плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 н и с плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$   $\text{HCl}$ ; 0,5 н  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; 0,5 н  $\text{BaCl}_2$ ; 0,5 н  $\text{MnSO}_4$ ; 0,5 н  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

### **35.2.2. Получение кислорода**

а) Поместить в пробирку немного кристаллов перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , укрепить пробирку в штативе вертикально и подогреть ее пламенем горелки. Внести в пробирку тлеющую лучину и убедиться в выделении кислорода.

Разложение  $\text{KMnO}_4$  протекает по схеме



Подобрать коэффициенты к этому уравнению.

б) Поместить в пробирку немного кристаллов хлората калия  $\text{KClO}_3$  (бертолетовой соли), укрепить пробирку вертикально в штативе и нагревать в пламени горелки до полного расплавления соли. Внести в пробирку тлеющую лучинку. Обнаруживается ли присутствие кислорода? Отодвинуть горелку, внести в пробирку немного диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  и снова подогреть пробирку. Опять внести в пробирку тлеющую лучинку и убедиться в выделении кислорода.

Написать уравнение разложения  $\text{KClO}_3$  в присутствии  $\text{MnO}_2$ .

### 35.2.3. Сероводород и его свойства

а) Получение сероводорода и его горение. Пробирку, на 1/3 наполненную мелкими кусочками сульфида железа, закрепить в штативе. Добавить в нее 5-6 капель HCl (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Быстро закрыть пробирку пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ зажечь у конца отводной трубки. Над пламенем горящего газа подержать смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумажку. Объяснить изменение ее цвета.

Написать уравнения реакций: 1) получения сероводорода; 2) его полного сгорания; 3) взаимодействия с водой газа, полученного при горении сероводорода.

Указать, какая из этих реакций относится к окислительно-восстановительным.

б) Восстановительные свойства сероводорода. В две пробирки внести: в первую – 5 капель перманганата калия и 2 капли 2 н раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, во вторую – столько же дихромата калия и той же кислоты. В каждую из пробирок добавлять по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора и его помутнения вследствие выделения серы.

Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ион переходит в Mn<sup>2+</sup>, а Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>-ион – в 2Cr<sup>3+</sup>-ионы.

### 35.2.4. Получение малорастворимых сульфидов

В две пробирки внести отдельно по 3-4 капли растворов сульфата марганца и нитрата свинца. В каждый раствор добавить по 2-4 капли сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадков сульфида марганца и сульфида свинца. К полученным осадкам прибавить по 2-3 капли 2 н раствора азотной кислоты. Пользуясь величинами произведений растворимости (PP<sub>MnS</sub> = 2,5·10<sup>-10</sup> и PP<sub>PbS</sub> = 1·10<sup>-27</sup>), объяснить, какой сульфид растворился. Возможно ли его образование в кислой среде?

Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения сульфидов марганца и свинца. Указать их цвет.

Написать уравнение реакции растворения  $MnS$  в кислоте.

### **35.2.5. Восстановительные свойства сульфит-иона $SO_3^{2-}$**

В пробирку, содержащую 5-6 капель раствора  $KMnO_4$  и 3-4 капли 2 н раствора  $HCl$ , прибавить несколько кристалликов сульфита натрия  $Na_2SO_3$ . Отметить обесцвечивание раствора в связи с переходом иона  $MnO_4^-$  в ион  $Mn^{2+}$ . В какое соединение при этом перешел сульфит натрия? Добавив 1-2 капли 2 н раствора  $HNO_3$  и столько же раствора  $BaCl_2$ , убедиться в переходе иона  $SO_3^{2-}$  в ион  $SO_4^{2-}$ . Отметить наблюдаемые явления и написать уравнения всех протекающих реакций.

### **35.2.6. Взаимодействие серной кислоты с металлами**

а) Взаимодействие разбавленной  $H_2SO_4$  с металлами. В три пробирки внести по 5-8 капель 2 н раствора  $H_2SO_4$  и по 2 кусочка металлов: в первую – цинка, во вторую – железа, в третью – меди. Если реакция идет медленно, слегка подогреть пробирки пламенем горелки.

В каком случае реакция не идет? Почему? Написать уравнения протекающих реакций. Какой ион в этих реакциях является окислителем?

б) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с цинком. В тигелек поместить немного цинковой пыли и налить 5-10 капель конц.  $H_2SO_4$  (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ). Тигель нагреть пламенем горелки. К выделяющемуся газу над тиглем поднести фильтровальную бумагу, смоченную раствором  $Pb(NO_3)_2$  или  $Pb(CH_3COO)_2$ . Объяснить появление темного пятна на этой бумаге. Написать уравнения реакции взаимодействия конц.  $H_2SO_4$  с цинком с образованием: 1) сернистого газа; 2) серы; 3) сероводорода.

### 35.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 35.4. Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Написать уравнения реакций гидролиза сульфидов:  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ .
2. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде:  
 $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{FeCl}_2 = ; \quad \text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_3 = ; \quad \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) + \text{Zn} = .$
3. Какие соединения называются тиосоединениями?
4. Какие свойства, окислительные или восстановительные, проявляет  $\text{H}_2\text{SO}_3$  при ее взаимодействии: а) с магнием; б) с сероводородом; в) с иодом? Какой из входящих в ее состав ионов обуславливает эти свойства в каждом из указанных случаев?
5. Через 100 мл 0,2 н раствора  $\text{NaOH}$  пропустили 448 мл  $\text{SO}_2$  (н.у.). Какая соль образовалась? Найти ее массу.
6. Сколько граммов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо для растворения 50 г ртути? Сколько из них пойдет на окисление ртути? Можно ли взять для растворения ртути разбавленную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
7. Одинаковое ли количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребуется для растворения 40 г никеля, если в одном случае взять концентрированную кислоту, а в другом – разбавленную ? Сколько граммов пойдет на окисление никеля в каждом случае?

## 36. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 35\*

### ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ

*Цель работы:* ознакомиться с методикой проведения частных реакций на ионы.

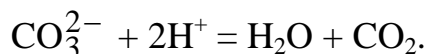
#### 36.1. Краткие теоретические сведения

Открытие составных частей исследуемого вещества производится по характерным свойствам соединения, полученного при химическом взаимодействии исследуемого вещества с реактивом. Реакция, протекающая между исследуемым веществом и реактивом с целью установления составных частей вещества, называется аналитической реакцией. Реактивом называется вещество, вступающее в химическое взаимодействие с исследуемым веществом. Например, реакция хлорида натрия с нитратом серебра с образованием белого аморфного осадка  $\text{AgCl}$  является аналитической реакцией на ионы  $\text{Cl}^-$ , а вещество  $\text{AgNO}_3$  служит реактивом на данный ион.

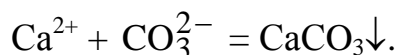
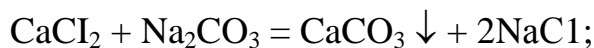
Аналитические реакции проводят "сухим" или "мокрым" путем. "Сухой" способ определения элемента основан на изменении окраски пламени при внесении в него соединения, содержащего данный элемент; или на изменении цвета перлов, полученных сплавлением исследуемого вещества с бурой.

Реакции, выполняемые "мокрым" путем, проводят в водных растворах, в которых исследуемое вещество находится в виде ионов.

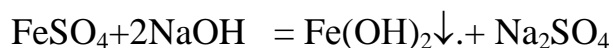
В качестве аналитической реакции обычно применяют реакции, протекающие с внешним эффектом: образованием или растворением осадка, выделением или поглощением газа, изменением окраски раствора и т.д. Например, реакция выделения бесцветного газа  $\text{CO}_2$ , не имеющего запаха, служит аналитической реакцией на ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ :



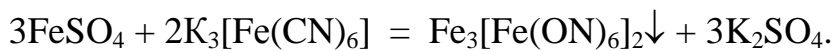
Аналитические реакции проводят при строго определенных условиях: рН раствора, концентрации и температуре. Например, реакцию между исследуемым веществом  $\text{CaCl}_2$  и реактивом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с целью получения осадка следует проводить из нейтрального (рН = 7) или слабощелочного раствора  $\text{CaCl}_2$  (рН > 7):



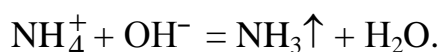
Аналитические реакции, выражающие характерные химические свойства данного иона, называются частными реакциями этого иона. Например, для ионов двухвалентного железа частными реакциями служат реакции взаимодействия этих ионов со щелочью с образованием светло-зеленого осадка гидроксида Fe (II) :



или взаимодействия с гексацианоферратом (III) калия с образованием синего осадка турбулевой сини :



Если реакция позволяет открыть данный ион в присутствии других ионов, то она называется специфической реакцией. Так, специфической (избирательной) реакцией на ион аммония  $\text{NH}_4^+$  служит реакция взаимодействия солей аммония со щелочью при нагревании :



## **36.2. Экспериментальная часть**

### **36.2.1. Приборы и реактивы**

Аппарат Киппа, штатив с пробирками, бумага лакмусовая (синяя и красная), растворы 0,5 н  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 2 н и конц.  $\text{HNO}_3$ , 2 н  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 2 н и насыщ.  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , 2 н и крист.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,5 н  $\text{BaCl}_2$ , 1,0 %-й аммиачный раствор  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (диметилглиоксим), 0,5 н  $\text{FeSO}_4$ , 0,5 н  $\text{FeCl}_3$ , 0,5 н  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 0,5 н  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 0,5 н  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 0,5 н  $\text{CoSO}_4$ , 0,5 н  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , 0,5 н  $\text{CuSO}_4$ , 0,5 н  $\text{NaOH}$ , 0,5 н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,5 н  $\text{NaNO}_3$ , 0,5 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 н

NaCl, 0,5н NaF, 0,5н NiSO<sub>4</sub>, 3 %-й H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, 0,5 н Pb(CN<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0,5 н AgNO<sub>3</sub>, 2 н и конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 н и конц. HCl, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH (изоамиловый спирт), 2 н и конц. CH<sub>3</sub>COOH, 0,5 н Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,5 н ZnSO<sub>4</sub>.

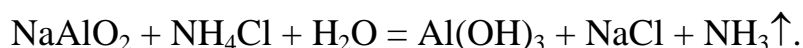
### **36.2.2. Частные реакции на катионы**

#### **36.2.2.1. Реакции катионов алюминия Al<sup>3+</sup>**

Ионы Al<sup>3+</sup> в водных растворах бесцветны.

а) Действие щелочи. К раствору Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> добавлять по каплям 2 н раствор NaOH до образования белого аморфного осадка Al(OH)<sub>3</sub>. Полученный осадок Al(OH)<sub>3</sub> разделить на две равные части. К одной прилить 2 н раствор NaOH до растворения осадка, а к другой добавить избыток 2 н раствора HCl. Составить уравнения реакций.

б) Действие хлорида аммония. К раствору алюмината натрия (из предыдущего опыта) добавить 0,2-0,3 г сухого хлорида аммония. Смесь взболтать, а затем нагреть до кипения. При этом выпадает белый аморфный осадок Al(OH)<sub>3</sub> и выделяется бесцветный газ с резким запахом аммиака:



#### **36.2.2.2. Реакция катионов аммония**

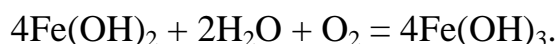
Ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в водных растворах бесцветны.

К 5-6 каплям раствора NH<sub>4</sub>Cl прилить 7-8 капель 2 н раствора NaOH. Смесь нагреть до кипения. К отверстию пробирки, не касаясь стенок, поднести красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. Лакмусовая бумажка синееет (см. уравнение в теоретической части).

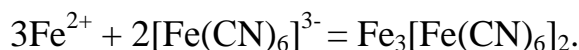
#### **36.2.2.3. Реакции катиона железа (II)**

Ионы Fe<sup>2+</sup> в водных растворах имеют светло-зеленую окраску.

а) Действие щелочи. К раствору FeSO<sub>4</sub> добавить несколько капель 2 н раствора NaOH. Выпадает светло-зеленый осадок Fe(OH)<sub>2</sub>, который кислородом воздуха окисляется до бурого Fe(OH)<sub>3</sub> :



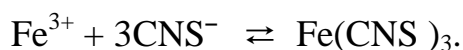
б) Действие гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . К раствору  $FeSO_4$ , подкисленному 1-2 каплями 2 н раствора  $HCl$ , добавить 5-8 капель раствора красной кровяной соли. Образуется осадок турнбулевой сини:



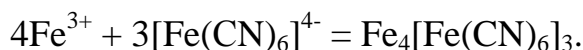
#### 36.2.2.4. Реакции катионов железа (III)

Водные растворы солей  $Fe^{3+}$  имеют желтую или слабо-бурую окраску.

а) Действие роданида аммония  $NH_4CNS$ . К раствору соли  $FeCl_3$  добавить несколько капель 2н раствора роданида аммония до появления темно-красной окраски раствора:



б) Действие гексацианоферрата (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ . К раствору  $FeCl_3$ , подкисленному 1-2 каплями 2 н раствора  $H_2SO_4$ , добавить несколько капель раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  до образования темно-синего осадка берлинской лазури:



#### 36.2.2.5. Реакция катионов кобальта $Co^{2+}$

Безводные соли кобальта – синего цвета, кристаллогидраты и разбавленные растворы – розового цвета.

К раствору  $CoSO_4$  прилить равный объем насыщенного раствора  $NH_4CNS$  и несколько капель изоамилового спирта. Смесь хорошо взболтать, слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет вследствие образования комплексного соединения :



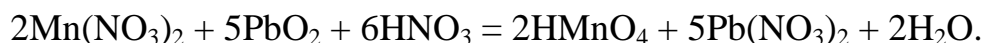
При наличии ионов  $Fe^{3+}$  раствор окрашивается в темно-красный цвет, поэтому их связывают фторидом в бесцветный комплекс  $[FeF_6]^{3-}$ . Реакцию используют для открытия ионов  $Co^{2+}$ .



### 36.2.2.6. Реакция катионов марганца (II)

Водные растворы катионы  $Mn^{2+}$  окрашивают в слабо-розовый цвет.

В чистую пробирку насыпать немного диоксида  $PbO_2$ , добавить 1-2 капли концентрированной азотной кислоты. Смесь осторожно нагреть почти до кипения. С помощью стеклянной палочки внести каплю раствора  $Mn(NO_3)_2$  и опять нагреть раствор до кипения. Появление малиново-красной окраски указывает на присутствие ионов  $MnO_4^-$  :

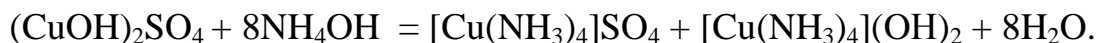


### 36.2.2.7. Реакция катионов меди (II)

Ионы  $Cu^{2+}$  окрашивают водные растворы в голубой цвет. К раствору  $CuSO_4$  прилить по каплям 2 н раствор  $NH_4OH$  до образования зеленого осадка основной соли :



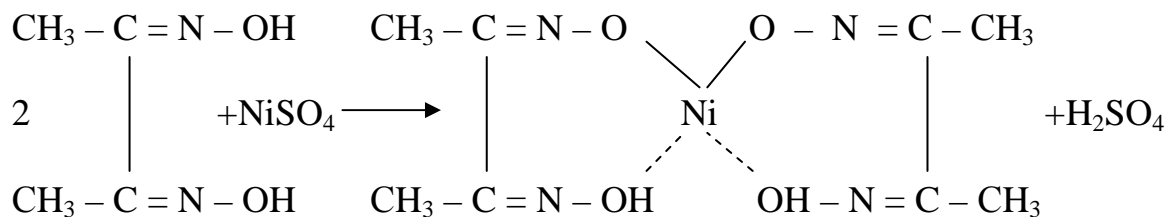
Затем добавить избыток раствора  $NH_4OH$  до растворения осадка. Появление интенсивно-синего окрашивания раствора объясняется образованием аммиачного комплекса меди :



### 36.2.2.8. Реакция катионов никеля (II)

Ионы  $Ni^{2+}$  окрашивают водные растворы в зеленый цвет.

К раствору  $NiSO_4$  прилить несколько капель 2 н раствора  $NH_4OH$  до щелочной реакции и 4-5 капель раствора диметилглиоксима. При этом образуется характерный осадок красного цвета:

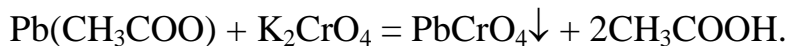


Ионы  $Fe^{2+}$  образуют с диметилглиоксимом также осадок красного цвета. Поэтому их окисляют азотной кислотой до ионов  $Fe^{3+}$ .

### 36.2.2.9. Реакция катионов свинца $Pb^{2+}$

Водные растворы ионов  $Pb^{2+}$  бесцветны.

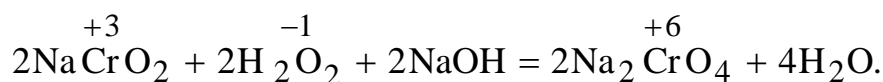
К раствору ацетата  $Pb(CH_3COO)_2$  добавить раствор  $K_2CrO_4$  до образования желтого осадка  $PbCrO_4$ , растворяемого в щелочах :



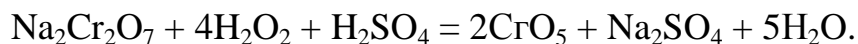
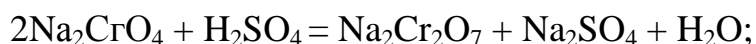
### 36.2.2.10. Реакции катионов хрома (III)

Ионы  $Cr^{3+}$  окрашивают водные растворы в темно-зеленый цвет.

В пробирку налить 4-5 капель раствора соли  $Cr_2(SO_4)_3$  и 8-10 капель 2н раствора  $NaOH$  до полного растворения выпавшего вначале осадка  $Cr(OH)_3$ . Затем прибавить несколько капель 3 %-го раствора  $H_2O_2$ . Раствор хорошо взболтать. Появление желтой окраски раствора указывает на полное окисление ионов  $Cr^{3+}$  до  $CrO_4^{2-}$  :



Затем в эту же пробирку добавить 3-5 капель концентрированной  $H_2SO_4$  до кислой реакции. Пробирку охладить и добавить 5-6 капель изоамилового спирта и 2-3 капли 3 %-го раствора  $H_2O_2$ . Хорошо перемешать раствор. Окрашивание слоя изоамилового спирта в синий цвет указывает на образование пероксида хрома:



Реакция позволяет обнаружить ионы  $Cr^{3+}$  в присутствии катионов  $Al^{3+}$  и  $Zn^{2+}$ .

### 36.2.2.11. Реакция катионов цинка

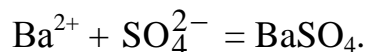
Ионы  $Zn^{2+}$  в водных растворах бесцветны.

Через раствор  $ZnSO_4$ , подкисленный уксусной кислотой, пропустить из аппарата Киппа сероводород до образования белого осадка  $ZnS$ , растворимого в  $HCl$ .

### **36.2.3. Частные реакции на анионы**

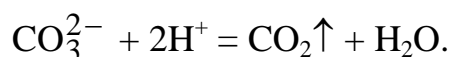
#### **36.2.3.1. Реакция на сульфат-ионы**

К раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  добавить несколько капель раствора  $\text{BaCl}_2$ . Выпадает белый осадок, нерастворимый в кислотах :



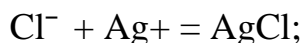
#### **36.2.3.2. Реакция на карбонат-ионы**

К раствору  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавить по каплям 2 н раствор  $\text{HCl}$ . Наблюдать выделение пузырьков бесцветного газа  $\text{CO}_2$  :

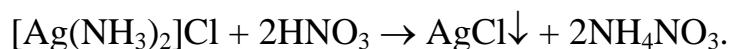


#### **36.2.3.3. Реакция на хлорид-ионы**

К раствору  $\text{NaCl}$  добавить несколько капель раствора  $\text{AgNO}_3$  до образования белого аморфного осадка  $\text{AgCl}$ , растворимого в водном растворе аммиака:

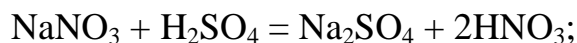


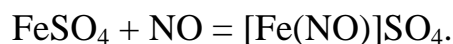
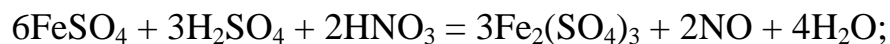
При подкислении исследуемого раствора азотной кислотой комплекс разрушается и снова выпадает белый осадок  $\text{AgCl}$  :



#### **36.2.3.4. Реакция на нитрат-ионы**

К раствору  $\text{FeSO}_4$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaNO}_3$ , затем осторожно, по каплям прилить 3-5 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На границе соприкосновения слоев наблюдается появление бурого кольца состава  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ :





### ***36.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **37. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 36\***

### **ОБЩИЙ ХОД АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА**

***Цель работы:*** – ознакомиться с общим ходом анализа вещества, определением химического состава вещества.

#### ***37.1. Теоретическая часть***

Общий ход анализа вещества состоит из следующих последовательных этапов: предварительные испытания, растворение, открытие катионов и анионов.

К предварительным испытаниям относят определение цвета твердого вещества и окраски пламени спиртовки. Это дает только ориентировочное указание на присутствие некоторых ионов в исследуемом веществе (см. табл. 25).

Затем вещество измельчают в ступке до получения мелкого порошка и испытывают его растворимость сначала в воде, а затем в 2 н и концентрированной соляной, серной и азотной кислотах. Для испытания на растворимость берут 0,1-0,2 г исследуемого вещества на 2-3 мл растворителя.

Катионы	Цвет кристаллов	Катионы	Окраска пламени
$\text{Cu}^{2+}$	Синий	$\text{Na}^+$	Желтая
$\text{Ni}^{2+}$	Зеленый	$\text{K}^+$	Фиолетовая
$\text{Fe}^{2+}$	Светло-зеленый	$\text{Ca}^{2+}$	Кирпично-красная
$\text{Fe}^{3+}$	Желтый	$\text{Ba}^{2+}$	Желто-зеленая
$\text{Cr}^{3+}$	Сине-фиолетовый	$\text{Cu}^{2+}$	Зеленая
$\text{Mn}^{2+}$	Бледно-розовый	$\text{Pb}^{2+}$	Голубая
$\text{Co}^{2+}$	Ярко-розовый	$\text{Sb}^{3+}$	Голубая
$\text{NH}_4^+$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$	Белый		

Если вещество в воде полностью растворяется, тогда 0,6-1,0 г исследуемого вещества растворяют в 8-12 мл воды. Отмечают окраску полученного раствора, что дает возможность предположить присутствие некоторых окрашенных катионов –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Затем определяют реакцию раствора с помощью лакмусовой бумаги. Щелочная реакция раствора указывает на присутствие оснований ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и др.) или солей сильных оснований и слабых кислот ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ).

Кислая реакция обусловлена присутствием кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) или солей слабых оснований и сильных кислот ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ). Нейтральная реакция раствора указывает на присутствие солей сильных оснований и сильных кислот ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) и солей слабых оснований и слабых кислот  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

В полученном растворе исследуемого вещества производят обнаружение катионов и анионов дробным и систематическим способами. Дробный анализ заключается в том, что берут небольшую порцию исследуемого раствора (0,3-0,5 мл) и к этому раствору добавляют несколько капель рас-

твора реактива. Положительная реакция на данный ион указывает на присутствие соответствующего иона.

Систематический анализ основан на проведении ряда последовательных реакций отделения данного иона от сопутствующих ему ионов, а затем открытию соответствующего иона. Для систематического анализа широко применяют групповые реактивы, действующие на группу катионов или анионов. Например, карбонат аммония осаждает ионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в виде  $\text{BaCO}_3$ , а катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  этим реактивом не осаждаются, поэтому их легко отделить от первых катионов.

Анализ приготовленного раствора исследуемого вещества начинают с обнаружения катионов, так как установление присутствия некоторых из них позволяет сделать предположение об отсутствии ряда анионов и тем самым облегчает и упрощает ход анализа.

Открытие катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  производят дробным анализом из определенной порции исследуемого раствора, а для обнаружения катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  следует использовать систематический анализ. Учитывая, что контрольная задача содержит только одну соль, состоящую из одного-двух катионов и одного аниона, анализ можно проводить дробным методом.

После открытия катионов можно приступать к обнаружению анионов. Так, например, если вещество в воде полностью растворяется и обнаружены катионы  $\text{Pb}$ , то можно сделать вывод об отсутствии анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ; могут присутствовать только анионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , поэтому производят дробный анализ только на соответствующие анионы.

Сделав выводы об отсутствии некоторых анионов в исследуемом растворе, приступают к открытию тех анионов, присутствие которых возможно. Открытие анионов ведут дробным методом из отдельных порций раствора, полученного после растворения исследуемого вещества.

Обнаружив катионы и анионы, составляют химическую формулу исследуемого вещества. Например, при решении контрольной задачи обнаружены следующие ионы:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Следовательно, это двойная соль серной кислоты – соль Мора, химическая формула которой  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ .

## **37.2. Экспериментальная часть**

### **37.2.1. Необходимые приборы, посуда и реактивы**

приведены в работе 35 "Частные реакции ионов".

### **37.2.2. Последовательность работы**

1. Каждый студент должен получить у преподавателя контрольную задачу.
2. Внимательно рассмотреть кристаллы исследуемого вещества, отметить цвет кристаллов и сделать предположение о присутствии некоторых катионов (см.табл.25).
3. Ушко нихромовой проволоки смочить 2 н раствором  $\text{HCl}$ , а затем сильно прокалить на пламени спиртовки. Взять ушко проволоки, немного исследуемого вещества и внести в бесцветное пламя спиртовки. Окраска пламени позволяет предположить присутствие соответствующих катионов (см. табл. 25).
4. В пробирку поместить 0,5-1,0 г исследуемого вещества и растворить в 10-15 мл воды.
5. Отметить окраску полученного раствора и сделать предположение о присутствии или отсутствии соответствующих катионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ).
6. Отметить реакцию раствора исследуемого вещества с помощью синей и красной лакмусовой бумаги и сделать вывод о возможности присутствия и отсутствия соответствующих типов солей.
7. Открытие ионов провести дробным анализом. Сначала открыть катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , а затем –

анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Для этого в чистую пробирку поместить 6-10 капель раствора исследуемого вещества, а затем добавить 3-5 капель раствора реактива на соответствующий ион (см. работу 35 "Частные реакции ионов") и отметить внешний эффект реакции, на основании которого сделать вывод о присутствии или отсутствии соответствующих ионов.

8. Обнаружив катионы, сделать предположение о присутствии или отсутствии некоторых анионов (см.табл. "Растворимость в воде солей и оснований при 18°C [5]). Открытие анионов провести дробным анализом.

9. Обнаружив катионы и анионы в контрольном задании, составить химическую формулу исследуемого вещества.

10. Проверить у преподавателя правильность решения контрольной задачи.

11. Если задача решена правильно, составить отчет о проделанной работе по форме (табл. 26).

Таблица 26

Проводимая операция	Наблюдения	Выводы
Наблюдение цвета кристаллов		
Окраска пламени		
Растворимость		
РН раствора		
Частные реакции :		
а) на катионы		
б) на анионы		
Химическая формула вещества		

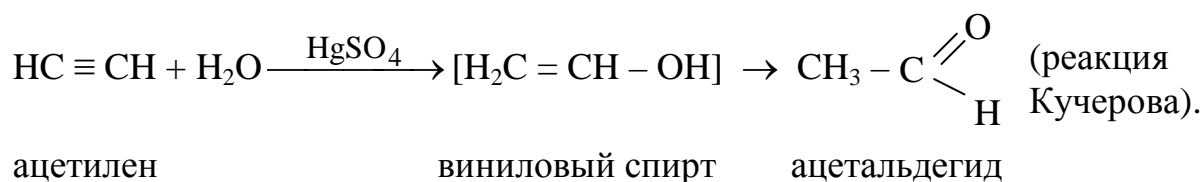
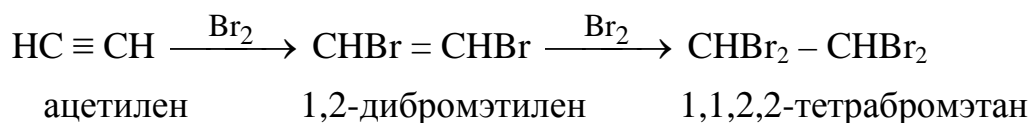
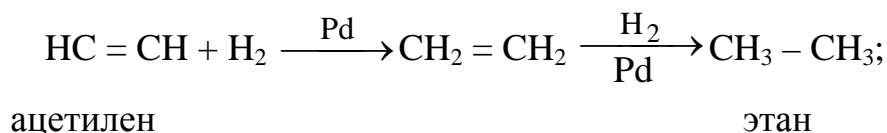
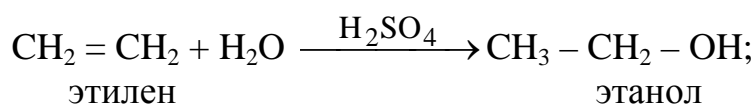
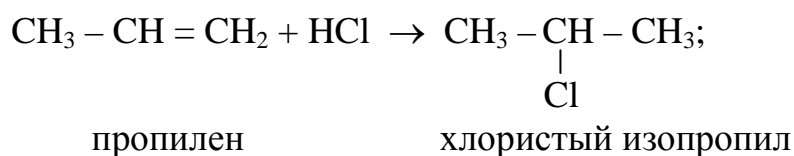
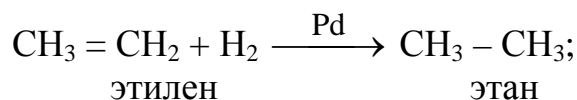
### 37.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

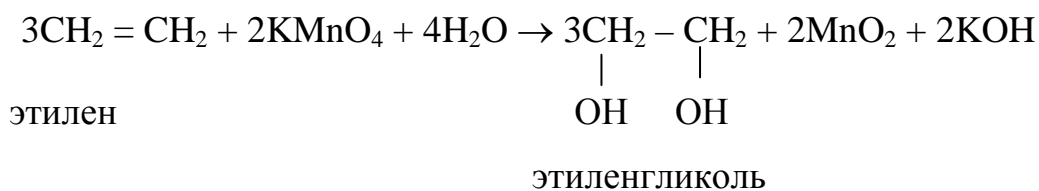




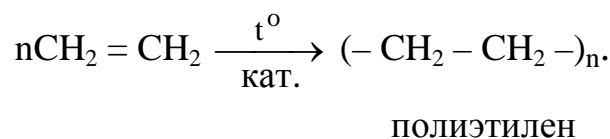
Поскольку  $\sigma$ -связь прочнее  $\pi$ -связи, непредельные углеводороды значительно более реакционноспособны, чем предельные. Так, они легко участвуют в реакциях присоединения ( в отличие от предельных соединений):



Кроме этого, непредельные соединения легко окисляются:



и полимеризуются:



Названия углеводородов образуются от корня, происходящего чаще всего от греческого или латинского числительного, и соответствующего окончания, что отражено в табл. 27.

Таблица 27

Число атомов	Корень	Окончание		
		предельные	этиленовые	ацетиленовые
1	мет-	-ан	-ен	-ин
2	эт -			
3	проп -			
4	бут-			
5	пент-			
6	гекс-			
7	гект-			
8	окт-			
9	нон-			
10	дек-			

Общие формулы углеводородов:

предельных –  $C_nH_{2n+2}$ ; этиленовых –  $C_nH_{2n}$ ; ацетиленовых –  $C_nH_{2n-2}$ .

## **38.2. Экспериментальная часть**

### **38.2.1. Приборы и реактивы**

Пробирка с газоотводной трубкой, круглодонная колба емкостью 50 мл, капельная воронка, этиловый спирт, концентрированная серная кислота, 1 %-й раствор  $KMnO_4$ , бромная вода, карбид кальция.

### **38.2.2. Получение этилена и его свойства**

В пробирку налить 1-2 мл этилового спирта и 5 мл  $H_2SO_4$  (конц.),  $\rho=1,84$ . Пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой, укрепить в

штативе наклонно и опустить конец газоотводной трубки в пробирку с бромной водой. Осторожно подогреть смесь спирта и кислоты, наблюдать обесцвечивание бромной воды. Переместить конец газоотводной трубки в пробирку со слабо окрашенным раствором  $\text{KMnO}_4$  и наблюдать его обесцвечивание. Написать уравнения реакций и сделать вывод о прочности данной связи.

### 38.2.3. Получение ацетилена и его свойства

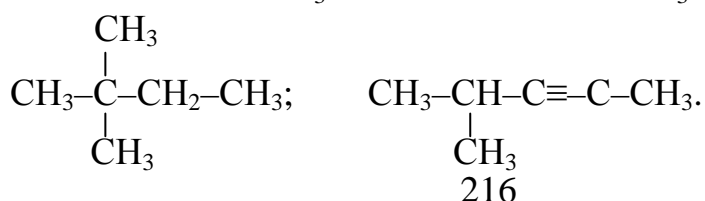
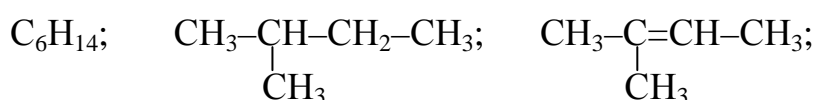
В небольшую колбу, укрепленную в штативе, поместить кусочек карбида кальция и закрыть колбу пробкой с газоотводной трубкой и капельной воронкой. Налить в воронку воды и выпустить несколько капель на  $\text{CaC}_2$ . Пропустить выделяющийся газ через пробирку с бромной водой и наблюдать ее обесцвечивание. Написать уравнения происходящих реакций и сделать вывод о прочности тройной связи.

### 38.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 38.4. Вопросы для самостоятельной работы

1. Какие вещества называются углеводородами ?
2. В чем особенности органических соединений ?
3. Как классифицируются органические вещества и, в частности, углеводороды ?
4. Назвать следующие вещества :

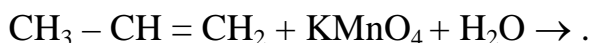
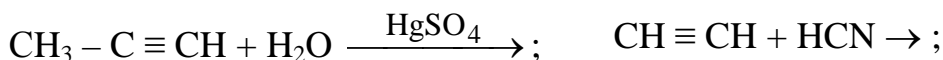
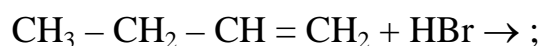
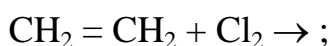


5. Перечислить виды изомерии и привести конкретные примеры для каждого вида.

6. Почему для предельных соединений характерны реакции замещения и деструкции ?

7. Чем  $\sigma$ -связь отличается от  $\pi$ -связи и в каком случае она образуется?

8. Дописать реакции:



9. Почему двойные связи в молекуле бензола химически более инертны, чем в молекуле этилена ?

## 39. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 38\* ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

**Цель работы:** ознакомиться с получением, свойствами и применением полимеров и пластмасс.

### *39.1. Краткие теоретические сведения*

Высокомолекулярными соединениями (полимерами) называются сложные вещества с большой молекулярной массой, молекулы которых построены из монотонно повторяющихся элементарных звеньев. Существует два пути получения полимеров: а) реакция полимеризации – процесс образования полимеров из низкомолекулярных веществ (мономеров) за счет образования новых ковалентных связей между молекулами мономера без выделения побочных низкомолекулярных веществ; б) реакция поликонденсации – процесс образования полимера из мономеров, содержащих несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением низкомолекуляр-

ных веществ (воды, галоидводородов, аммиака). Полимеры разделяют на природные (целлюлоза, крахмал, шерсть, белки) и синтетические (полиэтилен, полистирол, полихлорвинил, полиметилметакрилат, капрон, лавсан и др.). По механическим свойствам полимеры делят на эластичные и пластичные. На основе полимеров получают пластмассы – сложные многокомпонентные композиции, обладающие рядом технических свойств. Кроме полимерной основы в состав пластмасс входят: наполнители (тальк, асбест, опилки, ткани, бумага, стружка); пластификаторы (эферы фталевой кислоты, камфора, некоторые масла), стабилизаторы, антиоксиданты, красители.

Различают пластмассы термопластичные (допускающие многократное плавление) и термореактивные, которые при нагревании не размягчаются. Отдельно можно выделить каучуки – эластичные полимеры, которые при специальной обработке (вулканизации) образуют резину, а также волокна натуральные (хлопковые, льняные), химические (вискозные) и синтетические (капрон, нейлон, лавсан, хлорин, нитрон). Области применения полимеров и пластмасс весьма разнообразны, что объясняется возможностью целенаправленного изменения свойств полимера путем изменения сырья, технологии получения и введения различных добавок. Во многих случаях, благодаря низкому удельному весу, неэлектропроводности, специфическим механическим свойствам, легкости переработки в изделие и привлекательному внешнему виду, полимеры и пластмассы на их основе успешно конкурируют с металлами.

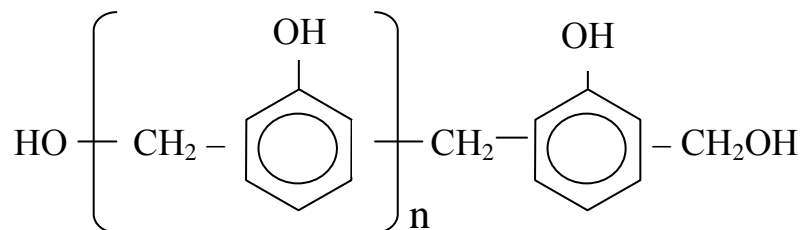
## ***39.2. Экспериментальная часть***

### ***39.2.1. Приборы и реактивы***

Пробирки, фарфоровая чашка, сушильный шкаф, фенол, формалин, соляная кислота (1:1), раствор аммиака (конц.).

### ***39.2.2. Получение новолачной фенолформальдегидной смолы***

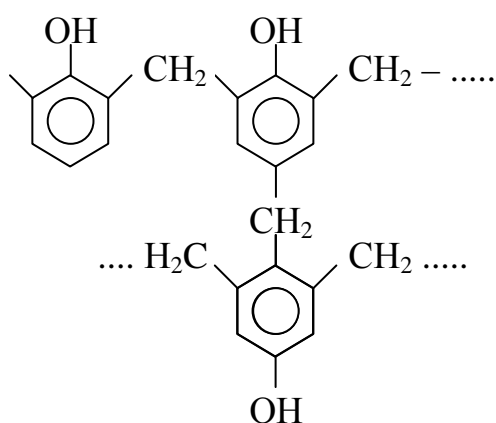
Поместить в пробирку 2,5 г фенола, добавить 5 мл формалина (40 % раствора формальдегида) и 5-6 капель соляной кислоты (1:1). Смесь нагреть до помутнения, охладить, слить водный слой и вылить смолу на картон. В результате образуется линейный полимер следующего строения :



Составить схему реакции.

### 39.2.3. Получение резольной фенолформальдегидной смолы

Поместить в пробирку 2 г фенола, добавить 5 мл формалина и 1 мл раствора аммиака. Осторожно нагреть пробирку до начала реакции и помутнения смеси. После охлаждения слить верхний слой, смолу желто-коричневого цвета влить в фарфоровую чашку и поместить в сушильный шкаф при температуре 130-140°C. Через некоторое время жидкая смола превратится в твердую массу. Получается пространственный полимер следующего строения:



Почему смола застывает при нагревании ? Составить схему реакции.

### ***39.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***39.4. Вопросы для самостоятельной работы***

1. Что такое полимеры и мономеры ?
2. Какие вещества могут полимеризоваться ?
3. Что такое полимеризация и поликонденсация ?
4. Как классифицируют полимеры: а) по химической природе; б) по механическим свойствам; в) по происхождению; г) по отношению к нагреванию ?
5. Написать реакцию получения: а) полистирола; б) поликапролактама; в) полиметилметакрилата.
6. Что такое средняя молекулярная масса полимера ?
7. Чем отличаются пластмасса и полимер ?
8. Где применяются пластмассы, каучуки, искусственные волокна ?
9. Как из каучука получают резину ?



## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия. - Донецк: Химия, 1988. - 719 с.
2. Лучинский Г.П. Курс химии. - М.: Высш. шк., 1985. - 416 с.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. - Л.: Химия, 1980. -  
- 279 с.
4. Задачник по общей химии для металлургов: Учеб. пособие для вузов /  
Под ред. В.Т. Коршунова. - М.: Высш. шк., 1974. - 255 с.
5. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З.Г. Васильева,  
А.А. Грановская, А.А. Таперова. - М.: Химия, 1979. - 336 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Общая часть . . . . .	3
2. Лабораторная работа 1. Химические свойства оксидов, оснований, кислот и солей . . . . .	7
3. Лабораторная работа 2. Определение эквивалентной массы металла . . . . .	10
4. Лабораторная работа 3. Определение молекулярной массы газа . .	15
5. Лабораторная работа 4. Тепловой эффект химической реакции . . .	19
6. Лабораторная работа 5. Скорость химической реакции . . . . .	24
7. Лабораторная работа 6. Катализатор. Смещение химического равновесия . . . . .	29
8. Лабораторная работа 7. Приготовление растворов заданной концентрации . . . . .	33
9. Лабораторная работа 8. Электролитическая диссоциация. Ионообменные реакции . . . . .	40
10. Лабораторная работа 9. Диссоциация воды. Водородный показатель. рН-метрия. гидролиз солей . . . . .	47
11. Лабораторная работа 10. Окислительно-восстановительные реакции . . . . .	56
12. Лабораторная работа 11. Гальванический элемент . . . . .	61
13. Лабораторная работа 12. Коррозия металлов . . . . .	66
14. Лабораторная работа 13. Электролиз растворов солей . . . . .	70
15. Лабораторная работа 14. Получение и свойства комплексных соединений . . . . .	77
16. Лабораторная работа 15. Химические свойства металлов . . . . .	83
17. Лабораторная работа 16. Свойства кислородных соединений металлов . . . . .	89
18. Лабораторная работа 17. Химические свойства полупроводнико- вых материалов . . . . .	94
19. Лабораторная работа 18. Химические свойства легких конструкционных материалов . . . . .	107

	Стр.
20. Лабораторная работа 19. Химические свойства хрома и марганца . . . . .	113
21. Лабораторная работа 20. Химические свойства тяжелых конструкционных материалов . . . . .	119
22. Лабораторная работа 21. Химические свойства электротехнических материалов . . . . .	125
23. Лабораторная работа 22. Основные типы химических реакций . .	131
24. Лабораторная работа 23. Растворимость веществ . . . . .	134
25. Лабораторная работа 24. Коллоидные растворы . . . . .	139
26. Лабораторная работа 25. Определение жесткости воды . . . . .	144
27. Лабораторная работа 26. Химические свойства элементов подгрупп титана, ванадия и их соединений. . . . .	149
28. Лабораторная работа 27. Свойства хрома и его соединений . . . .	154
29. Лабораторная работа 28. Свойства марганца и его соединений . .	159
30. Лабораторная работа 29. Химические свойства элементов семейства железа и их соединений . . . . .	163
31. Лабораторная работа 30. Химические свойства меди, цинка и их соединений . . . . .	169
32. Лабораторная работа 31. Свойства углерода, кремния, олова, свинца и их соединений . . . . .	176
33. Лабораторная работа 32. Свойства бора, алюминия и их соединений . . . . .	182
34. Лабораторная работа 33. Химические свойства соединений азота, сурьмы, висмута . . . . .	187
35. Лабораторная работа 34. Получение и свойства кислорода. Водородные и кислородные соединения серы . . . . .	193
36. Лабораторная работа 35. Частные реакции ионов . . . . .	201
37. Лабораторная работа 36. Общий ход анализа вещества . . . . .	208
38. Лабораторная работа 37. Предельные и непредельные углеводороды . . . . .	213
39. Лабораторная работа 38. Получение и свойства полимеров	217
Список рекомендуемой литературы . . . . .	221

Учебное издание

АВДЕЕНКО АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ,  
ЕВГРАФОВА НАТАЛЬЯ ИВАНОВНА,  
АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ БАКЛАНОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор ХАХИНА НЕЛЛИ АЛЕКСАНДРОВНА

Подп. к печати

Формат 60х90/16.

Ризограф. печать.

Усл. печ. л. 14,0 Уч.-изд. л. 10,18.

Тираж 250 экз.

Зак. №

---

ДГМА. 84313, Краматорск, ул.Шкадинова, 72

### 6.1. Краткие теоретические сведения [1,с.166-174]

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме системы:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1},$$

где  $C_1, C_2$  – молярная концентрация вещества соответственно в начальный момент и в конце реакции;

$\tau_2 - \tau_1$  – промежуток времени, в течение которого произошел процесс.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры, катализатора, а для газов – и от давления.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам.

Для гомогенной системы  $nA + mB = A_n B_m$  выражение скорости реакции имеет вид

$$V = k [A]^n [B]^m,$$

где  $k$  – константа скорости.

Для гетерогенной системы в выражение скорости реакции твердые продукты не включаются.

Влияние температуры на скорость реакции отражена в правиле Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где  $\gamma$  – температурный коэффициент,  $\gamma = 2-4$ .

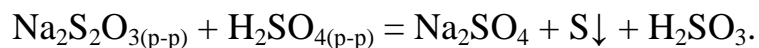
## 6.2. Экспериментальная часть

### 6.2.1. Приборы и реактивы

Секундомер, термометр, мерные цилиндры, три пронумерованные конические колбы вместимостью 50 мл, три пары пронумерованных пробирок. Растворы тиосульфата натрия (1М) и серной кислоты (2 н).

### 6.2.2. Влияние концентрации на скорость реакции

Исследовать влияние концентрации на скорость на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



Признак начавшейся реакции – легкое помутнение раствора от выпадающей серы. Время необходимо фиксировать в самом начале появления мутного осадка.

Заготовить три раствора с различной концентрацией тиосульфата, но одинаковых объемов. Для этого в пронумерованные колбы с помощью мерных цилиндров вливать указанные в табл.3 количества раствора соли и дистиллированной воды. В отдельном цилиндре приготовить заданный объем кислоты. В момент приливания кислоты к раствору соли включить секундомер. Записать время, прошедшее от сливания растворов до появления серы.

Результаты опыта записать в табл.3.

Таблица 3

Номер колбы	Объем раствора тиосульфата V, мл	Объем дистиллированной воды V, мл	Концентрация полученного раствора, С	Объем раствора серной кислоты V, мл	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$
1	15	-	3	5		
2	10	5	2	5		
3	5	10	1	5		

Начертить график зависимости скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, выбрав соответствующий масштаб. Написать выражение скорости прямой реакции по закону действия масс.

Сделать вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции.

### 6.2.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

В три пронумерованные пробирки налить по 5 мл раствора тиосульфата натрия, в три других пробирки – по 5 мл раствора серной кислоты. Сгруппировать пробирки в три пары: раствор – кислота.

Определить скорость реакции при комнатной температуре, слив содержимое первой пары пробирок в одну пробирку. Вторую пару пробирок поместить в стакан с нагретой водой и довести температуру до  $t_{\text{комн.}} + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и также определить скорость реакции при более высокой температуре. Третью пару пробирок нагреть еще на  $10^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей температуры, определить скорость протекания реакции.

Результаты опытов записать в табл.4.

Таблица 4

Номер пары пробирок	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $V$ , мл	Объем раствора $\text{H}_2\text{SO}_4$ $V$ , мл	Температура растворов $t$ , $^{\circ}\text{C}$	Время $\tau$ , с	Относительная скорость $V = \frac{1}{\tau}$	Температурный коэффициент
1	5	5	$t_{\text{комн.}}$			
2	5	5	$t_{\text{комн.}} + 10$			
3	5	5	$t_{\text{комн.}} + 20$			

Построить график зависимости скорости реакции от температуры. Рассчитать средний температурный коэффициент. Что он показывает ?

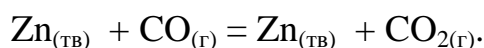
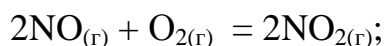
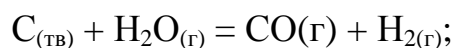
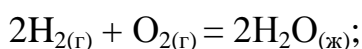
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции.

### 6.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 6.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Написать выражение закона действия масс для следующих реакций:



2. В реакции  $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})}$  концентрацию водорода увеличили в два раза. Во сколько раз возрастет скорость реакции ?
3. Во сколько раз возрастет скорость реакции  $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ , если повысить давление в два раза ?
4. Рассчитать начальную скорость реакции  $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ , если концентрация CO была равна 0,3 моль/л,  $[\text{O}_2] = 0,5$  моль/л, а константа скорости – 0,4.
5. При повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость некоторой реакции возрастает в два раза. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции, если повысить температуру от  $20$  до  $60^\circ\text{C}$  ?
6. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции, температурный коэффициент которой равен двум, увеличилась в восемь раз ?
7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если температура повысилась на  $30^\circ$ ,  $\gamma = 3$  ?



8. При некоторых условиях в сосуде вместимостью 0,5 л находится 0,003 моля  $\text{NO}_2$ . Вычислить константу скорости прямой реакции  $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})}$ , если скорость реакции при данных условиях равна 1,08 моль/(л·с).

9. Начальные концентрации веществ, участвующих в реакции  $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$ , равны, моль/л:  $[\text{N}_2] = 0,2$ ;  $[\text{H}_2] = 0,3$ ;  $[\text{NH}_3] = 0$ . Каковы концентрации азота и водорода в момент, когда концентрация аммиака станет равной 0,1 моль/л ?

## 7. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

### КАТАЛИЗАТОР. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

**Цель работы:** установить опытным путем влияние катализатора на скорость химической реакции, проверить влияние изменения концентрации веществ на смещение химического равновесия.

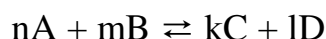
#### 7.1. Краткие теоретические сведения [1, с.178-184]

Катализатор – это вещество, которое увеличивает скорость химической реакции, оставаясь при этом неизменным. Явление изменения скорости реакции с помощью катализатора называется катализом.

Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора объясняется образованием промежуточного продукта, за счет чего снижается энергия активации.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратной. Химическое равновесие количественно описывается константой равновесия.

Для гомогенной химической реакции



в соответствии с законом действия масс выражения скорости прямой и обратной реакций будут иметь вид:

$$V_1 = k_1 [\text{A}]^n [\text{B}]^m; \quad V_2 = k_2 [\text{C}]^k [\text{D}]^l.$$

Так как в момент равновесия  $V_1 = V_2$ , то

$$k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^k [D]^l;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}.$$

Отношение констант скоростей  $\frac{k_1}{k_2}$  обозначают  $K$  и называют константой равновесия, которая является постоянной при данной температуре величиной.

Смещение химического равновесия подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то это воздействие благоприятствует той из двух противоположных реакций, которая ослабляет оказанное воздействие.

При повышении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону его расходования, а при понижении - в сторону его образования.

При повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объемов, а при понижении - в сторону увеличения.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении – в сторону экзотермической.

## ***7.2. Экспериментальная часть***

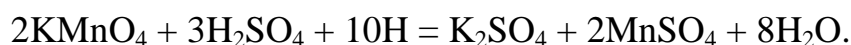
### ***7.2.1. Приборы и реактивы***

Химический стакан вместимостью 50 мл, пробирки, стеклянная палочка, мерный цилиндр, раствор хлорида железа (III) (разбавленный и концентрированный), раствор роданида калия (разбавленный и насыщенный), растворы перманганата калия и серной кислоты (1:1), гранулированный цинк, кристаллический нитрат калия и хлорид калия.

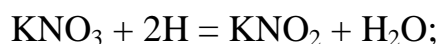
### 7.2.2. Влияние катализатора на скорость реакции

Приготовить раствор, состоящий из 1 мл  $\text{KMnO}_4$  и 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор разлить в две пробирки. В одну из них насыпать немного  $\text{KNO}_3$  (как катализатор), затем в обе пробирки опустить по грануле цинка. Энергично встряхнуть пробирки. Наблюдать, в какой пробирке окраска исчезнет быстрее.

Цинк вытесняет из кислоты атомарный водород, который выполняет роль восстановителя перманганата:



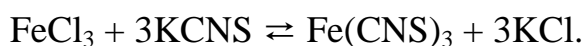
В результате реакции фиолетовый раствор  $\text{KMnO}_4$  обесцвечивается. Сравнить скорость обесцвечивания раствора в двух пробирках. В пробирке с  $\text{KNO}_3$  происходит вначале образование нитрита калия, играющего роль промежуточного соединения:



### 7.2.3. Смещение химического равновесия

В химический стакан налить 20 мл дистиллированной воды, пять-семь капель разбавленного раствора  $\text{FeCl}_3$  и три капли разбавленного раствора  $\text{KCNS}$ . Полученный раствор размешать и разлить в четыре пробирки. В одну пробирку добавить три капли концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , в другую – три капли насыщенного раствора роданида калия, в третью – щепотку кристаллов хлорида калия. Раствор в четвертой пробирке оставить для сравнения окраски.

Как изменяется окраска в первых трех пробирках? В какую сторону смещается равновесие? Объяснить с точки зрения принципа Ле Шателье. Составить выражение константы равновесия для данной обратимой реакции

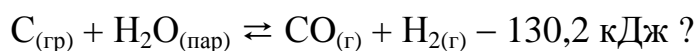
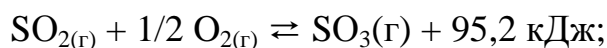
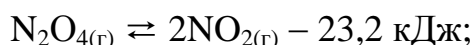


### 7.3. Содержание отчета

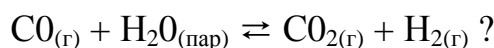
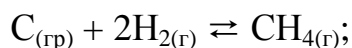
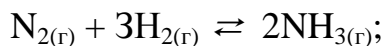
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 7.4. Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В какую сторону сместится равновесие в следующих реакциях при повышении давления; при понижении температуры:



2. Как можно изменить концентрации веществ, чтобы сместить равновесие в сторону повышения выхода продукта в следующих реакциях:



3. Как сместится равновесие обратимой реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$  при увеличении давления в два раза ?

4. В сосуде объемом 0,5 л помещено 0,5 моль  $\text{H}_2$  и 0,5 моль  $\text{N}_2$ . К моменту равновесия образовалось 0,02 моль  $\text{NH}_3$ . Вычислить константу равновесия.

5. Равновесие реакции  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$  установилось при концентрациях, моль/л:  $[\text{NO}_2] - 0,02$ ;  $[\text{NO}] - 0,16$ ;  $[\text{O}_2] - 0,08$ . Вычислить константу равновесия этой реакции.

6. Вычислить равновесные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{I}_2$  в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ , если их начальные концентрации составляли 0,5 и 1,5 моль/л соот-

ветственно, а равновесная концентрация  $[HI] = 0,8$  моль/л. Вычислить константу равновесия.

7. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  составляют, моль/л:  $[N_2] = 4$ ;  $[H_2] = 9$ ;  $[NH_3] = 6$ . Вычислить исходные концентрации азота и водорода и константу равновесия.

## 8. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Цель работы:* научиться проводить расчет и приготовление раствора любой заданной концентрации.

#### 8.1. Краткие теоретические сведения [1]

Истинным раствором называют однофазную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и одного или нескольких растворенных веществ, а также продуктов взаимодействия растворителя и растворенных веществ, если оно имеет место.

Состав раствора выражается концентрацией растворенного вещества. Концентрация раствора определяется количеством растворенного вещества, содержащегося в определенном количестве (весовом или объемном) раствора или растворителя.

Растворы бывают разбавленными – с низкой концентрацией растворенного вещества и концентрированными – с высокой концентрацией растворенного вещества.

Концентрацию растворов можно выразить следующими способами:

1) массовая доля растворенного вещества  $\omega$  – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}};$$

2) массовый процент  $C \%$  – массовая доля растворенного вещества, выраженная в процентах, иначе – масса растворенного вещества, выраженная в граммах, находящаяся в 100 г раствора (раньше массовый процент назывался процентной концентрацией):

$$C \% = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} 100\%;$$

3) молярная концентрация  $C$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

4) нормальная концентрация  $C_{\text{н}}$  – число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1000 мл раствора при 20°C:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{\Xi_{\text{м (в-ва)}} V},$$

где  $V$  – объем, выраженный в миллилитрах;

5) моляльная концентрация  $C_{\text{м}}$  – число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя:

$$C_{\text{м}} = \frac{m_{\text{в-ва}} 1000}{M_{\text{в-ва}} m_{\text{р-ля}}};$$

б) молярная доля вещества  $N$  – отношение числа молей данного вещества (компонента) раствора к общему числу молей всех компонентов раствора:

$$N = \frac{v_{\text{в-ва}}}{\sum v_i},$$

где  $v$  – число молей;

7) титр раствора  $T$  – количество граммов растворенного вещества, содержащихся в одном миллилитре раствора при 20°C.

Кроме понятий "разбавленный раствор" и "концентрированный раствор", существуют понятия "насыщенный раствор" и "ненасыщенный раствор", эти понятия неэквивалентны.

Насыщенный раствор – равновесная система раствора с растворенными веществами. Насыщенный раствор при данной температуре образуется тогда, когда растворяемое вещество прекращает растворяться.

К насыщенному раствору применяют понятие растворимости, т.е. способности вещества растворяться в том или ином растворителе, образуя насыщенный раствор. Мерой растворимости вещества в данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Концентрацию насыщенного раствора чаще всего выражают тремя способами:

1) количеством граммов растворенного вещества в 100 граммах растворителя –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} \cdot 100;$$

2) количеством граммов растворенного вещества в 1 л раствора –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V} \cdot 1000,$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах;

3) количеством молей растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. молярной концентрацией –

$$R = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{в-ва}} \cdot V} = C_{\text{насыщ.р-ра}},$$

где  $V$  – объем раствора, выраженный в миллилитрах.

Нормальная концентрация раствора и его объем, пошедшие на взаимодействие с другим раствором, связаны следующей зависимостью:

$$V_1 C_{H1} = V_2 C_{H2}.$$

## 8.2. Экспериментальная часть

### 8.2.1. Приборы и реактивы

Весы теххимические с разновесами, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, стаканы мерные вместимостью 50, 100, 200, 300 мл, палочки стеклянные, воронки конические, колбы мерные вместимостью 50, 100, 200, 250 мл, ареометры, концентрированные растворы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>дист.</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

### 8.2.2. Приготовление раствора соли заданного массового процента

Задание. Необходимо приготовить X г раствора вещества Y, массовый процент которого в растворе равен C %.

Студенты получают индивидуальные задания, варианты которых приведены в табл.5.

Таблица 5

№ пп	Задание			Расчеты			ρ, г/мл
	Масса рас- твора X, г	Соль Y	Процент- ная кон- центрация C, %	Количество, г		Нормаль- ность рас- твора C <sub>н</sub> , моль/л	
				раство- ренного вещества	рас- тво- рите- ля		
0	300	NaCl	2,0	6	294	0,346	1,0125
1	50	NaCl	3,5				
2	100	NaCl	4,5				
3	150	NaCl	3,0				
4	100	NaCl	2,5				
5	250	NaCl	2,0				
6	75	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,5				
7	100	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,75				
8	125	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2,0				
9	150	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,5				
10	175	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5				
11	50	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5,0				
12	75	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,0				
13	100	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4,5				
14	125	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3,0				
15	150	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2,5				



Прежде всего следует рассчитать массу соли, необходимую для приготовления раствора с заданной массовой процентной концентрацией. Затем определить массу воды, необходимую для приготовления раствора. Так как плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/мл, то надо отмерить цилиндром нужный объем воды в миллилитрах, численно равный массе, выраженной в граммах. Затем взвесить рассчитанную массу соли, перенести ее в стакан требуемой вместимости, влить отмеренное количество воды и размешать до полного растворения соли. После приготовления раствора следует рассчитать его нормальную концентрацию, для этого потребуется измерить ареометром плотность раствора.

Все полученные результаты представить в виде табл.5.

### ***8.2.3. Приготовление раствора кислоты заданной нормальной концентрации из концентрированной кислоты***

Задание. Необходимо приготовить X мл раствора кислоты У, нормальность которой  $C_{\text{н}}$ , исходя из концентрированного раствора этой кислоты. Каждый студент получает индивидуальное задание. Варианты заданий приведены в табл.6.

Для приготовления раствора необходимо измерить с помощью ареометра плотность раствора концентрированной кислоты. По значению измеренной плотности определить в справочной таблице [5] массовый процент, затем рассчитать объем концентрированной кислоты, необходимый для приготовления X мл раствора этой кислоты заданной концентрации  $C_{\text{н}}$ .

Отмерить рассчитанное количество концентрированной кислоты с помощью градуированной пипетки. Перенести отмеренный объем в мерную колбу требуемого объема X и довести объем раствора дистиллированной водой до метки.

Все полученные результаты представить в виде табл.6.

Таблица 6

№ п/п	Задание			Исходный раствор концентрированной кислоты		Приготовление раствора	
	Объем X, мл	Кислота У	Нормальная концентрация С <sub>н</sub> , моль/л	ρ, мл	Массовый процент кислоты С, %	Необходимый объем концентрированной кислоты V, мл	Довести раствор до объема X, мл
0	50	HCl	2,00	1,183	36	8,75	50
1	100	HCl	0,75				
2	100	HCl	0,60				
3	200	HCl	0,50				
4	250	HCl	0,35				
5	50	HNO <sub>3</sub>	2,25				
6	50	HNO <sub>3</sub>	1,75				
7	100	HNO <sub>3</sub>	0,75				
8	100	HNO <sub>3</sub>	0,60				
9	200	HNO <sub>3</sub>	0,50				
10	250	HNO <sub>3</sub>	0,35				
11	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,00				
12	50	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,00				
13	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,50				
14	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,00				
15	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50				

### 8.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 8.4. Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитать массовый процент раствора, полученного растворением 80 г сахара в 160 г воды.
2. Рассчитать массы хлорида натрия и воды, необходимые для приготовления 250 г 2,5 %-го раствора.
3. Рассчитать массовый процент раствора, полученного смешением 300 г 10 %-го раствора HCl и 400 г 20 %-го раствора HCl.

4. Какова массовая доля серной кислоты в процентах в растворе, полученном смешением 200 г 10 %-го раствора серной кислоты и 100 г 5 %-го сульфата натрия ?

5. Какая масса серной кислоты необходима для приготовления 2 л 2-молярного раствора ?

6. 250 мл раствора содержат 7 г КОН. Какова молярная концентрация этого раствора ?

7. Какая масса фосфорной кислоты необходима для приготовления 2 л 0,1 н раствора ?

8. Сколько миллилитров 96 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,84$  г/мл) необходимо для приготовления 300 мл 3 н раствора этой кислоты ?

9. Определить молярность 36,5 %-го раствора соляной кислоты ( $\rho = 1,18$  г/мл).

10. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для осаждения 2,708 г хлорида трехвалентного железа в виде гидроксида железа (III)?

11. Для нейтрализации 20 мл 2-молярного раствора  $H_2SO_4$  необходимо 8 мл раствора щелочи. Какова нормальность щелочи ?

12. Какой объем 80 %-го раствора  $H_2SO_4$  ( $\rho = 1,72$  г/мл) необходим для реакции с 200 мл 1,5-молярного раствора  $Ba(OH)_2$  ?

13. Какой объем 0,2 н раствора щелочи необходим для реакции осаждения в виде  $Al(OH)_3$  с 200 мл 0,6 н раствора  $AlCl_3$  ?

14. Смешали 300 мл 0,5 М раствора хлорида бария со 100 мл 6 %-го раствора серной кислоты ( $\rho = 1,04$  г/мл). Какова масса полученного осадка ?

15. Для приготовления насыщенного раствора KCl при 40 °C (313 К) взято 50 г воды и 20 г KCl. Какова растворимость KCl в воде при данной температуре?

16. В 300 г горячей воды растворено 219 г  $K_2Cr_2O_7$ . Найти массу кристаллов  $K_2Cr_2O_7$ , полученных при охлаждении приготовленного горячего раствора до 293 К. Известно, что растворимость  $K_2Cr_2O_7$ , при 293 К равна 13,1 г на 100 г  $H_2O$ .

## 9. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с поведением электролитов в водных растворах.

#### 9.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

Электролитическая диссоциация – распад молекул на ионы под действием молекул растворителя. Электролиты – вещества, способные подвергаться электролитической диссоциации. К электролитам относятся кислоты, соли и основания.

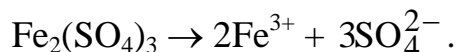
Способность к электролитической диссоциации характеризуется степенью электролитической диссоциации  $\alpha$ , т.е. отношением концентрации молекул, подвергшихся распаду на ионы, к концентрации всех молекул как продиссоциированных, так и непродиссоциированных:

$$\alpha = \frac{C_{\text{продис}}}{C_{\text{общ}}} 100\%.$$

Степень диссоциации может быть выражена как в долях единиц, так и в процентах.

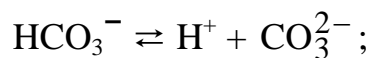
Электролиты считают сильными при  $\alpha \geq 30\%$ ; к ним относятся некоторые кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HMnO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HI, HBr и др.), щелочи и большая часть солей.

Запись электролитической диссоциации сильных электролитов:



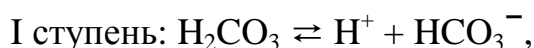
Для электролитов средней силы  $3 < \alpha < 30\%$ . К ним относятся, например, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>. Для слабых электролитов  $\alpha < 3\%$ . К слабым электролитам относятся некоторые кислоты (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCN, CH<sub>3</sub>COOH и др.), нерастворимые основания, а также NH<sub>4</sub>OH и H<sub>2</sub>O.

Запись электролитической диссоциации электролитов средней силы и слабых электролитов:

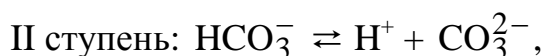


т.е. электролитическая диссоциация ступенчатая и обратимая.

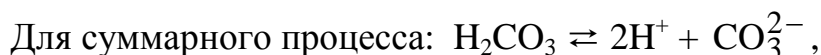
Количественно обратимые процессы в условиях установившегося равновесия можно описать с помощью константы равновесия. Так, для угольной кислоты:



$$K_{q'} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$



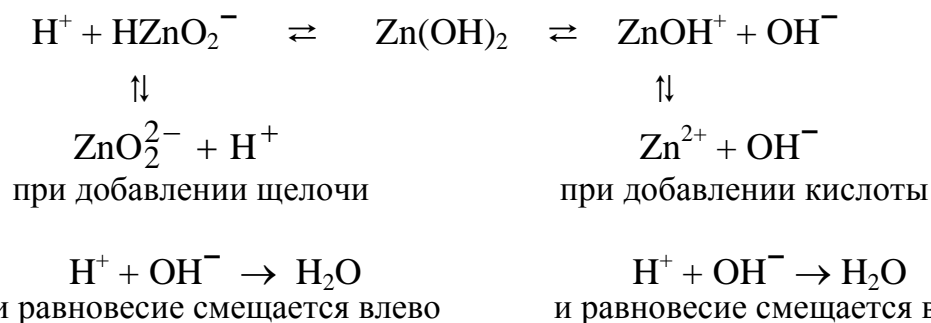
$$K_{q''} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$



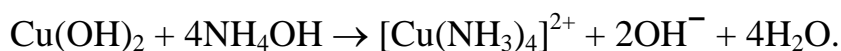
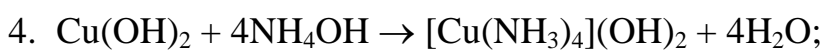
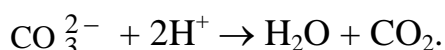
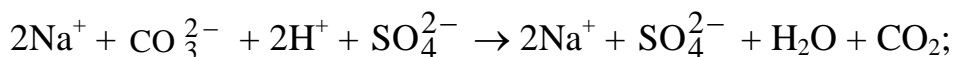
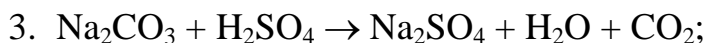
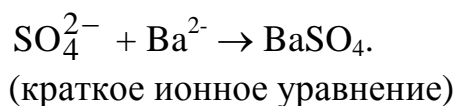
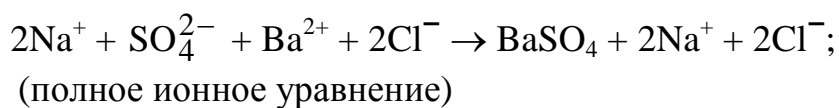
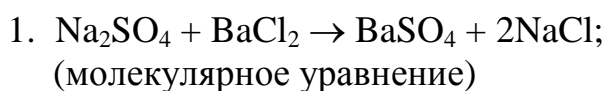
$$K_{q}^{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{q'} K_{q''}$$

(в квадратных скобках приведены равновесные молярные концентрации). С точки зрения электролитической диссоциации кислотой называют электролит, образующий в растворе катионы водорода  $\text{H}^+$  (точнее  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$  – катионы гидроксония), а основанием – электролит, образующий анионы гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Амфотерные гидроксиды типа  $\text{Me}(\text{OH})_n$  диссоциируют одновременно по типу основания и по типу кислоты:



Реакции в растворах электролитов между ионами с образованием наименее диссоциируемых веществ называют ионообменными реакциями. Уравнения ионообменных реакций, в которых реагирующие вещества представлены в виде ионов, называют ионными уравнениями. Ионное уравнение отражает реальный процесс в ионообменных реакциях. Ионообменные реакции протекают в сторону образования малодиссоциируемых веществ: слабых электролитов, нерастворимых веществ – осадков, газов, комплексных ионов. Например:



## 9.2. Экспериментальная часть

### 9.2.1. Приборы и реактивы

Прибор для проверки электропроводности раствора (рис.4), растворы сахара (1М), глюкозы (1М), глицерина (1М), HCl (1н), NaOH (1н), NaCl (1н), CH<sub>3</sub>COOH<sub>конц</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (1н), NH<sub>4</sub>OH (1н), NH<sub>4</sub>OH<sub>конц</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), BaCl<sub>2</sub> (1н), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4конц</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1н), ZnSO<sub>4</sub> (1н), сухие соли – NH<sub>4</sub>Cl, NaCH<sub>3</sub>COO.

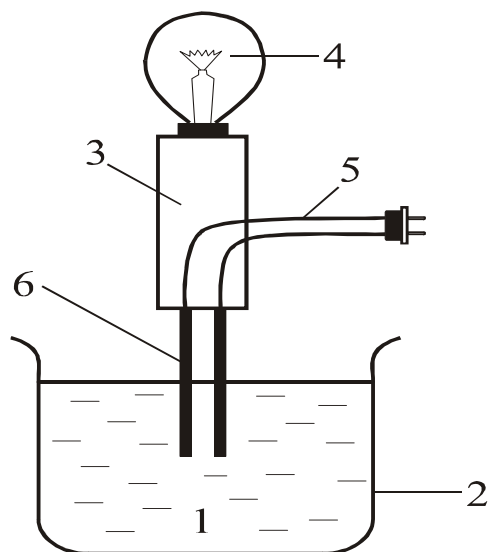


Рис.4. Прибор для проверки электропроводности раствора:

- 1 – исследуемый раствор; 2 – стакан химический; 3 – изолятор;
- 4 – электрохимическая лампа накаливания; 5 – шнур с вилкой;
- 6 – электроды

### 9.2.2. Электропроводность растворов электролитов и неэлектролитов (демонстрационный опыт)

Электрическая проводимость водных растворов электролитов обусловлена направленным движением ионов: катионов – к катоду, анионов – к аноду. Для различных веществ с одинаковой концентрацией сила электрического тока является функцией степени электролитической диссоциации: чем выше  $\alpha$ , тем больше сила тока, а значит, тем ярче загорается лампочка. По интенсивности свечения лампочки дается сравнительная оценка силы электролитов.

**Диссоциация дистиллированной воды.** Налить в стакан 30-50 мл дистиллированной воды. Включить прибор в электрическую сеть. Почему лампочка не зажигается? Написать уравнение электролитической диссоциации воды.

**Электролиты и неэлектролиты.** Последовательно наполнить стаканы растворами сахара, глюкозы, глицерина, HCl, NaOH и NaCl и измерить электрическую проводимость. После каждого замера промыть дистиллированной водой электроды. Отметить зажигание лампочки в растворах электролитов. Указать вещества-электролиты и вещества-неэлектролиты. Написать уравнения электролитической диссоциации веществ-электролитов.

**Электролиты сильные и слабые.** Провести аналогичные исследования раствором HCl, NaOH, CH<sub>3</sub>COOH и NH<sub>4</sub>OH. Указать сильные и слабые электролиты. Написать уравнения их электролитической диссоциации.

**Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита.** Проверить закон разбавления Освальда, согласно которому при разбавлении раствора слабого электролита степень его диссоциации увеличивается по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_q}{C}},$$

где  $K_q$  – константа диссоциации электролита;

$C$  – его молярная концентрация.

Налить в стакан 10-15 мл CH<sub>3</sub>COOH концентрированной, опустить электроды, добавляя порциями дистиллированную воду, отметить интенсивность свечения лампочки. Опыт повторить с концентрированным NH<sub>4</sub>OH. Объяснить наблюдения.

**Образование сильного электролита из слабых.** В один стакан налить 20-30 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н), в другой – 20-30 мл NH<sub>4</sub>OH (1н). Измерить их электропроводность. Смешать оба раствора и измерить электропроводность полученного раствора. Что наблюдается? Дать объяснения. Написать уравнения протекающей реакции и электролитической диссоциации полученного соединения.



### **9.2.3. Зависимость концентрации ионов водорода от степени электролитической диссоциации кислот**

Исследовать действие уксусной и соляной кислот одинаковой концентрации (1н) на цинк. Для этого положить в две пробирки по кусочку цинка одинакового размера. Налить в первую пробирку 1-2 мл HCl, во вторую – 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH. Наблюдать выделение газа. В какой пробирке и почему скорость выделения газа меньше ? Дать необходимые объяснения. Написать уравнения протекающих в пробирках реакций.

### **9.2.4. Смещение ионного равновесия слабого электролита**

**Влияние на диссоциацию слабой кислоты ее соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл CH<sub>3</sub>COOH (1н) и 2-3 капли метилоранжа. Отметить окраску индикатора. Чем она обусловлена ? В одну из пробирок добавить шпателем несколько кристалликов NaCH<sub>3</sub>COO. Встряхнуть содержимое до полного растворения внесенной соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнения электролитической диссоциации кислоты и соли. Показать смещение равновесия диссоциации CH<sub>3</sub>COOH, применив принцип Ле Шателье.

**Влияние на диссоциацию слабого гидроксида его соли.** Внести в две пробирки по 1-2 мл NH<sub>4</sub>OH (1н) и 2-3 капли фенолфталеина. В одну из пробирок добавить несколько кристалликов NH<sub>4</sub>Cl или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Встряхнуть несколько раз для растворения соли. Сравнить окраску индикатора в обеих пробирках. Написать уравнение диссоциации NH<sub>4</sub>OH и соли аммония. Показать смещение равновесия диссоциации NH<sub>4</sub>OH, применив принцип Ле Шателье.

### **9.2.5. Ионообменные реакции**

**Образование слабого электролита.** В одну пробирку поместить несколько кристалликов соли аммония и внести 1-2 мл концентрированной NaOH. В другую пробирку поместить несколько кристалликов ацетата

натрия и прибавить 1-2 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Подогреть поочередно каждую пробирку. Отметить запах выделяющихся газов.

Написать уравнения в молекулярном и ионном виде.

**Реакция нейтрализации.** Поместить в пробирку 1-2 мл  $\text{HCl}$  (1н), добавить несколько капель метилоранжа, а затем по каплям добавить  $\text{NaOH}$  (1н) до изменения окраски индикатора. Написать уравнение в молекулярном и ионном виде.

**Образование осадка.** Налить в три пробирки по 1-2 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  (1н), добавить по 1-2 мл: в первую –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1н), во вторую –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1н), в третью –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (1н).

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.2.6. Амфотерные электролиты**

Налить в пробирку 2-3 мл  $\text{ZnSO}_4$  (1н) и добавить по каплям  $\text{NaOH}$  (1н) до появления осадка. Содержимое пробирки разделить на две пробирки. В первую добавить  $\text{NaOH}$ , во вторую –  $\text{HCl}$  (1н) до исчезновения осадков. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

### **9.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **9.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Указать электролиты среди следующих веществ:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{HBr}$ .

2. Среди следующих электролитов указать сильные и слабые электролиты:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CuOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Br}$ . Написать уравнения электролитической диссоциации.

3. Написать математическое выражение констант диссоциации следующих веществ:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

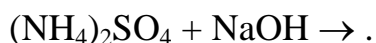
4. Какова концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в 0,1 М растворе  $\text{CaCl}_2$ , если степень диссоциации  $\text{CaCl}_2$  65 % ?

5. В каком из растворов концентрация ионов водорода выше: 0,001 М раствор  $\text{HNO}_3$  и 1 М раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ?

6. Рассчитать концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в 0,4 М растворе  $\text{H}_2\text{S}$  .

7. Рассчитать константу диссоциации  $\text{HCN}$ , зная степень ее диссоциации, равную 0,00007 в 0,1 М растворе.

8. Написать молекулярные и ионные уравнения следующих реакций:



## 10. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

### ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ.

### рН-МЕТРИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

**Цель работы:** получить четкое представление о реакции среды, методах ее определения; с помощью индикаторов и рН-метра изучить механизм гидролиза различных солей.

#### *10.1. Краткие теоретические сведения [1, 2]*

##### *10.1.1. Диссоциация воды. Ионное произведение воды.*

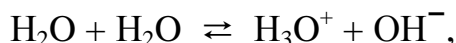
##### *Водородный показатель*

Процесс диссоциации воды на ионы носит название аутопротолиза. Вода диссоциирует на ионы как слабый электролит:



$$K_q = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Более точно диссоциация протекает следующим образом:



где  $\text{H}_3\text{O}^+$  – ион гидроксония.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в любом растворе есть величина постоянная. При 22°C  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Это произведение носит название ионного произведения воды. От величины  $[\text{H}^+]$  и сопряженной с ней  $[\text{OH}^-]$  зависит кислотность или щелочность среды.

Нейтральная среда раствора  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л; кислая среда раствора  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л; щелочная среда раствора  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л или  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л.

Количественной характеристикой кислотности среды является водородный показатель рН, равный отрицательному значению логарифма концентрации ионов водорода:

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

Аналогично существует гидроксильный показатель рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Известно, также, что  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ . В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH} = 7$ , в кислой среде  $\text{pH} < 7$ , а  $\text{pOH} > 7$ , в щелочной среде  $\text{pH} > 7$ , а  $\text{pOH} < 7$ .

### ***10.1.2. Определение значения рН***

Традиционный способ наиболее простой, однако с низкой точностью – это способ определения рН с помощью индикаторов – веществ, меняющих окраску в зависимости от концентрации ионов водорода.

Индикаторы характеризуются интервалом рН перехода окраски. Наиболее широко используют индикаторы, приведенные в табл.7.

Индикатор	Среда (цвет и интервал рН)		
	кислая	нейтральная	щелочная
Метилоранж	Оранжевый ( $4 > \text{pH} > 3,1$ ) Красный ( $\text{pH} < 3,1$ )	Желтый	Желтый
Лакмус	Красный ( $\text{pH} < 5$ )	Фиолетовый ( $8 > \text{pH} > 5$ )	Синий ( $\text{pH} > 8$ )
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-розовый ( $\text{pH} > 8$ ) Малиновый ( $\text{pH} > 9,8$ )

Часто пользуются индикаторной бумагой, на которую наносят индикатор. Универсальная индикаторная бумага может менять цвет в широком интервале рН, например, от  $\text{pH} = 1$  до  $\text{pH} = 14$ .

Второй способ – это определение рН с помощью прибора, он характеризуется высокой точностью. В лабораториях используют приборы рН-340, рН-262, ЭВ-74 и др.

Датчиком величины рН раствора (индикаторным электродом) служит стеклянный электрод, мембранная ЭДС которого зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Внутри стеклянного электрода находится контактный электрод – серебряная проволока, покрытая тонким слоем хлорида серебра, опущенная в стандартный 0,1 М раствор HCl.

Разность потенциалов, возникающая на стеклянной мембране, является функцией разности концентрации ионов водорода в стандартном и исследуемом растворе. Потенциал стеклянного электрода сравнивается потенциометрически с потенциалом стандартного хлорсеребряного насыщенного электрода сравнения (рис.5).

Элементы измерительной схемы прибора и электронный усилитель, с которыми связан датчик ДЛ-02, размещены в металлическом корпусе. Все ручки управления выведены на наклонную лицевую панель, на которой установлен милливольтметр со шкалой  $\text{pH} = 1-14$ . Предусмотрена возможность ручной и автоматической компенсации измерения характеристик электродной системы при измерении температуры раствора. Настраивают рН-метр по буферным растворам.

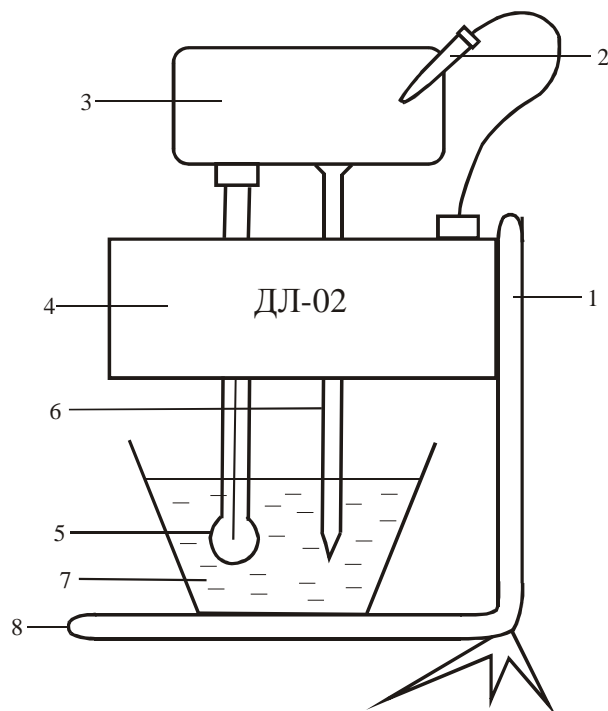


Рис. 5. Датчик ДЛ-02:

- 1 – штанга с треногой; 2 – стандартный хлорсеребряный электрод;  
 3 – бачок с насыщенным раствором КСl; 4 – защитные экраны;  
 5 – стеклянный электрод; 6 – электролитический ключ;  
 7 – стаканчик с исследуемым раствором; 8 – столик

### 10.1.3. Гидролиз солей

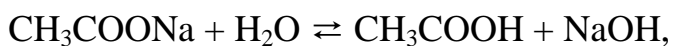
Гидролизом солей называется взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию малодиссоциируемых веществ.

В результате гидролиза солей меняется концентрация ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , поэтому растворы многих солей показывают кислую или щелочную реакцию среды.

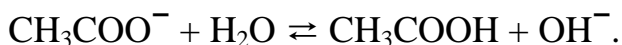
По отношению к гидролизу различают несколько типов солей:

1) Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (протекает частично):

а) Анион слабой кислоты одновалентен:

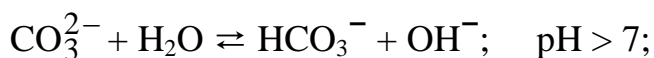
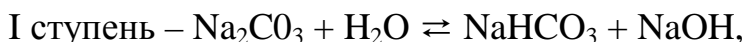


в ионном виде

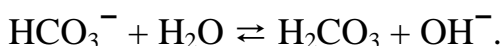
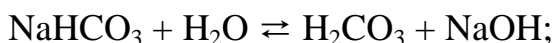


В растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{pH} > 7$ , среда щелочная.

б) Анион слабой кислоты многовалентен, гидролиз протекает ступенчато:



II ступень обычно в нормальных условиях не протекает, она возможна в определенных условиях (нагревание, разбавление):

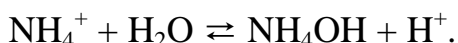
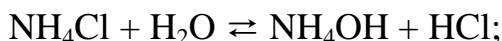


Количественной мерой гидролиза является константа гидролиза. Для первого типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}}}.$$

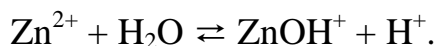
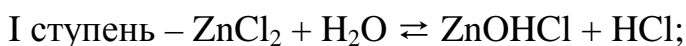
2) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой:

а) Катион слабого основания одновалентен:

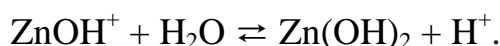


В растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{pH} < 7$ , среда кислая.

б) Катион слабого основания многовалентен, гидролиз протекает ступенчато, преимущественно по I ступени:



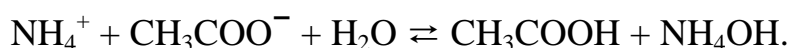
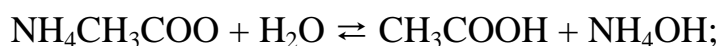
При определенных условиях (повышение температуры, разбавленные растворы) гидролиз может частично идти и по II ступени:



Для второго типа солей

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.осн}}}.$$

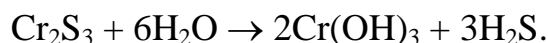
3) Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, протекает в значительной степени:



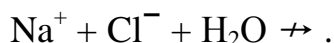
pH раствора близок к 7 и зависит от силы кислоты и основания:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{сл.кисл}} K_{\text{сл.осн}}}.$$

Иногда в случае образования осадка и газа гидролиз протекает до полного разложения соли, например:



4) Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, например:



Так как в продуктах реакции нет слабого электролита, то равновесие полностью смещено влево, т.е. гидролиз не происходит, раствор нейтрален, pH = 7.

## ***10.2. Экспериментальная часть***

### ***10.2.1. Приборы и реактивы***

Химические стаканы вместимостью 50 мл; pH-метр;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,1н),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,1 н),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (0,1 н),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н),  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  (0,1 н),  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).



### ***10.2.2. Окраска индикаторов в различных средах***

Налить в шесть пробирок по 2-3 мл дистиллированной воды и добавить в две из них раствор лакмуса, в две другие – метилоранж, в две последние – фенолфталеин (по несколько капель). Записать окраску индикаторов в нейтральной среде. Добавить в пробирки с разными индикаторами по несколько капель щёлочи, в другие три пробирки – по несколько капель раствора соляной кислоты. Записать результаты в виде табл.7.

### ***10.2.3. Гидролиз солей. Определение рН среды с помощью рН-метра***

Вначале подготовить рН-метр к работе:

1. Подключить рН-метр в сеть 220 В с помощью сетевого шнура, включить прибор, повернуть ручку "Сеть" по часовой стрелке, при этом загорается контрольная лампочка. Прибору дать прогреться в течение 30 мин.

2. Ручку "Температура раствора" установить на значение температуры исследуемого раствора. Переключатель "Размах" зафиксирован в положении "15 рН".

3. Проверку и настройку рН-метра провести по одному из стандартных буферных растворов (например, с рН = 1,68; 3,56; 4,06; 6,86; 9,22). Применять буферный раствор, рН которого находится в том же диапазоне измерения, что и рН исследуемого раствора. Перед каждым погружением в стандартный или исследуемый раствор электроды тщательно промыть дистиллированной водой и чрезвычайно осторожно удалить избыток воды с их поверхности фильтровальной бумагой. В стакан налить стандартный буферный раствор с соответствующим значением рН и опустить в него электроды.

4. Переключатель "Пределы измерения" установить на соответствующий диапазон измерения (например, в положение 1-2 рН, если буферный раствор имеет рН = 1,68 и т.д.). Переключатель "Размах" перевести в положение "ЗрН". Ручкой потенциометра "Еи" установить стрелку прибора на

деление шкалы, отвечающее значению рН стандартного раствора. Переключатель "Размах" установить снова в положение "15рН".

5. Проверить показания прибора по стандартным буферным растворам: 4,06 – на диапазоне 2-5 рН; 6,88 – на диапазоне 5-8 рН; 9,22 – на диапазоне 8-11 рН. Проверить показания прибора по буферным растворам 1,66 и 9,22 рН на диапазоне 1-14 рН.

6. Для измерения рН исследуемого раствора поместить электроды в стакан, отметить показания стрелки по нижней шкале и после установления переключателей "Пределы измерений" и "Размах" на соответствующих диапазонах рН провести отсчет по верхней шкале прибора.

7. По окончании работы выключить прибор и отключить его от сети. Электроды промыть  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$  и оставить в  $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ . В пять стаканов налить по 10-15 мл: в первый стакан –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 н), во второй –  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  (1 н), в третий –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1 н), в четвертый –  $\text{ZnCl}_2$  (1 н), в пятый –  $\text{NaNO}_3$  (0,1 н).

Измерить значения рН этих растворов с помощью рН-метра. Какие из исследуемых солей подвергаются гидролизу? Составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.4. Взаимное усиление гидролиза солей***

К 5-6 каплям сульфата алюминия прибавить такой же объем карбоната натрия. Какой газ выделился и какой образовался осадок? Написать уравнение совместного гидролиза данных солей в молекулярном и ионном виде.

#### ***10.2.5. Влияние температуры на гидролиз***

К раствору ацетата натрия прилить 1-2 капли фенолфталеина. Заметить интенсивность окраски индикатора. Нагреть пробирку с раствором до кипения. Как изменилась интенсивность окраски индикатора? Объяснить полученный результат. Написать уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.3. Содержание отчета**

1. Название лабораторной работы.
2. Ее цель.
3. Отчет по опыту 10.2.2 представить в виде табл.7. Отчет по опыту 10.2.3 должен описывать устройство, принцип и порядок работы рН-метра, данные по рН различных солей представить в виде таблицы, составить уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

### **10.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Каково значение рН раствора, концентрация ионов  $\text{OH}^-$  которого равна 10 моль/л ?
2. Какова концентрация ионов водорода и ионов гидроксила раствора, рН которого равен 6,3 ?
3. Определить рН растворов сильных электролитов:
  - а) 0,1 М раствора  $\text{HNO}_3$  ( $\alpha = 0,92$ );
  - б) 0,01 М раствора  $\text{KOH}$  ( $\alpha = 0,93$ ).
4. Определить рН 0,6 М раствора  $\text{HCl}$  ( $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ).
5. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ . Указать характер среды водных растворов этих солей.
6. Рассчитать константу гидролиза и рН водных растворов следующих солей:
  - а) 0,2 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
  - б) 0,05 М раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
7. Написать уравнение совместного гидролиза двух солей:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ .

## 11. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

*Цель работы:* ознакомиться с особенностями окислительно-восстановительных реакций, с важнейшими окислителями и восстановителями, приобрести навыки расстановки коэффициентов двумя методами.

#### *11.1. Краткие теоретические сведения [1,2]*

Химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, называются окислительно-восстановительными (ОВР). Под степенью окисления понимают условный заряд атома, который определяется числом общих электронных пар, смещенных от одного элемента (знак «плюс») к другому (знак «минус»). Если электронные пары не смещены, степень окисления равна нулю.

Процесс отдачи электронов в химическом процессе, приводящий к повышению степени окисления элемента, называется окислением, а элемент, теряющий электроны, – восстановителем. В роли восстановителей могут выступать нейтральные атомы металлов (K, Na, Al, Mg, Zn и др.), элементарные отрицательные ионы ( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $S^{2-}$  и др.), а также сложные анионы, молекулы, катионы металлов, в которых элемент проявляет одну из низких степеней окисления ( $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $CrO_2^-$ ,  $SO_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и т.п.).

Процесс принятия электронов, приводящий к понижению степени окисления элемента, называется восстановлением, а элемент, принимающий электроны, – окислителем. В роли окислителя выступают простые вещества, образованные неметаллами ( $F_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , S и др.); катионы металлов, проявляющие одну из высоких степеней окисления ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$  и др.), а также сложные анионы, содержащие элемент с максимальной степенью окисления ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$  и т.п.).

Для расстановки коэффициентов в ОВР необходимо помнить основные положения теории окислительно-восстановительных реакций:

- 1) без процесса окисления невозможен процесс восстановления;
- 2) количество потерянных электронов должно быть равно количеству принятых;
- 3) количество одноименных атомов в левой части уравнения должно быть равно количеству таких же атомов в правой части этого уравнения .

Существует два метода расстановки коэффициентов: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса (метод полуреакций ).

Последовательность решения ОВР методом электронного баланса такая.

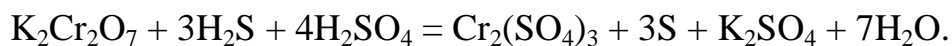
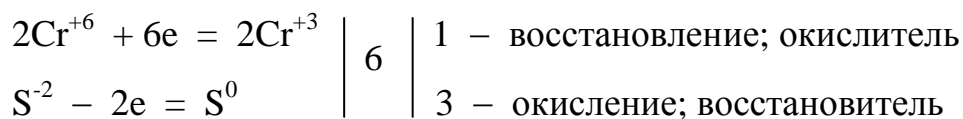
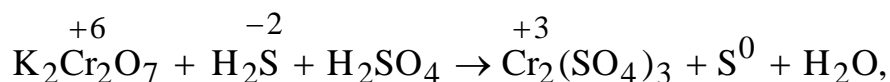
1. Определение степени окисления всех элементов в левой и правой частях схемы реакции и выявление элементов, изменивших степень окисления.

2. Составление схемы перехода электронов, нахождение окислителя и восстановителя.

3. Подобрать множители так, чтобы число отданных и принятых электронов было одинаковым.

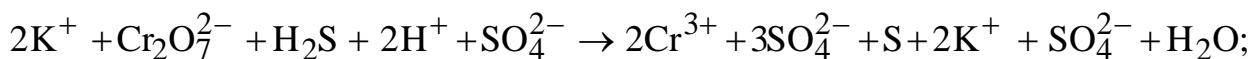
4. Расстановка коэффициентов перед окислителем и восстановителем и продуктами их восстановления и окисления, затем – перед элементами, не изменившими степени окисления: катионами металлов, анионами кислотных остатков, атомами водорода. Проверка правильности решения – по числу атомов кислорода.

Например:

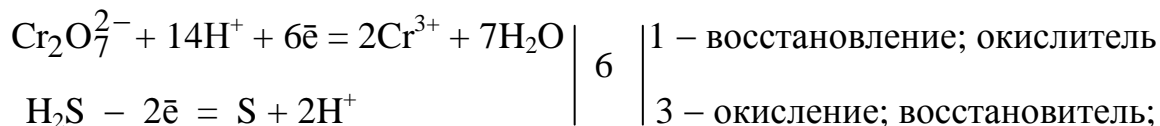


Особенности электронно-ионного уравнения заключаются в том, что подбор коэффициентов производится на основании составления полуреакций процесса окисления и восстановления. Для этого составляются:

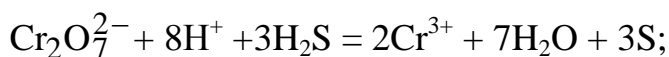
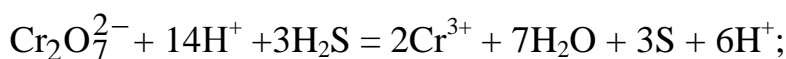
1) ионное уравнение реакции с учетом силы электролита и растворимости веществ:



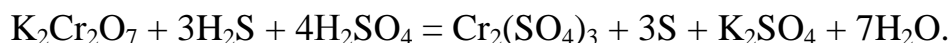
2) полуреакции:



3) ионное уравнение с коэффициентами:



4) полное молекулярное уравнение:



Для составления полуреакций необходимо знать правила стяжения:

1. В кислой среде недостаток кислорода компенсируется молекулами воды; в противоположной стороне ставятся катионы водорода.

2. В щелочной среде недостаток кислорода восполняется ионами  $\text{OH}^-$ , в противоположной стороне записывается вода.

3. В нейтральной среде:

а) если кислорода меньше слева, то применяется правило кислой среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{H}^+$ );

б) если кислорода меньше справа, то применяется правило щелочной среды (слева  $\text{H}_2\text{O}$ , справа  $\text{OH}^-$ ).

## **11.2. Экспериментальная часть**

### **11.2.1. Приборы и реактивы**

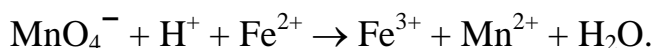
0,5 н растворы веществ:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KI}$ ; 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 6 н  $\text{NaOH}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1).

### **11.2.2. Окисление ионов $\text{Cr}^{3+}$ перекисью водорода**

В пробирку налить 2-4 капли раствора соли  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , прибавлять раствор  $\text{NaOH}$  до тех пор, пока выпавший первоначально осадок не растворится. К полученному хромиту в щелочной среде добавить несколько капель раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Раствор нагреть до изменения окраски. Составить схему реакции и уравнять одним из методов. Сделать вывод о влиянии степени окисления на функцию восстановителя.

### **11.2.3. Окисление ионов $\text{Fe}^{2+}$ ионами $\text{MnO}_4^-$ в кислой среде**

В пробирку налить 5-6 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и столько же раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Затем по каплям прилить раствор соли железа  $\text{FeSO}_4$  до полного обесцвечивания раствора. Реакция выражается схемой:



В обесцвеченный раствор добавить несколько капель раствора роданида калия  $\text{KCNS}$ . Появление кроваво-красной окраски, характерной для раствора  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , доказывает, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окислились в ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . Составить полное уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

### **11.2.4. Окислительные свойства дихромата калия**

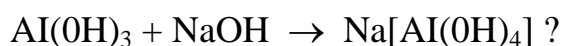
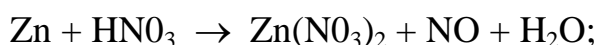
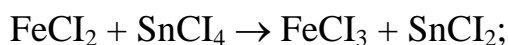
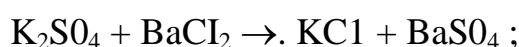
В четыре пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и добавить такой же объем раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). В первую пробирку прилить 4-5 капель раствора соли железа  $\text{FeSO}_4$ , во вторую – 4-5 капель раствора сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в третью – 4-5 капель нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , в четвертую – 4-5 капель иодида калия  $\text{KI}$ .

### 11.3. Содержание отчета

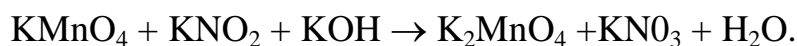
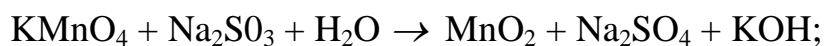
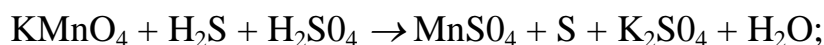
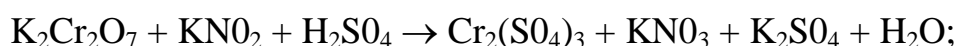
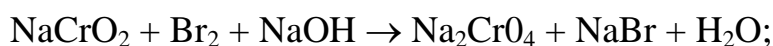
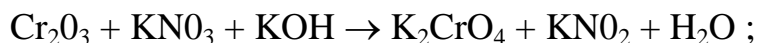
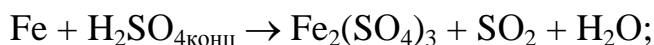
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 11.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

I. Какие из перечисленных реакций можно отнести к окислительно-восстановительным:



2. Уравнять следующие схемы химических реакций :



3. Рассчитать, сколько граммов  $\text{KNO}_2$  можно окислить в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с помощью 30 мл 0,01 М раствора  $\text{KMnO}_4$ .

4. Определить, какой объем 0,2 М раствора  $\text{I}_2$  можно восстановить 4 г  $\text{H}_2\text{S}$ .



## 12. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

**Цель работы:** ознакомиться с работой гальванических элементов.

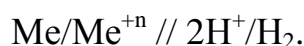
#### 12.1. Краткие теоретические сведения [1,2]

При погружении металла в раствор на поверхности раздела возникает разность потенциалов за счет гидратации ионов металла и перехода их в раствор:

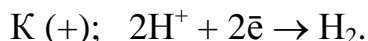
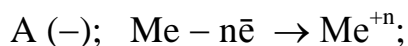


Разность потенциалов возникающего двойного электрического слоя называется электродным потенциалом, а после установления равновесия – равновесным электродным потенциалом. Его величина зависит от восстановительной активности металла, энтальпии гидратации, температуры и концентрации ионов металла в растворе. Определить величину электродного потенциала металла прямым измерением невозможно. Поэтому используют компенсационный метод измерения. Для этого составляют гальванический элемент из исследуемого металла, погруженного в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и нормального водородного электрода.

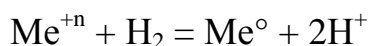
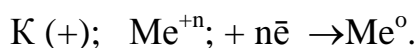
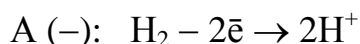
Прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в энергию электрическую, называется гальваническим элементом. Электродный потенциал нормального водородного электрода принимается за нуль. Разность потенциалов гальванического элемента, у которого один полуэлемент – стандартный водородный электрод, а другой – металл в растворе своей соли, принимается за стандартный электродный потенциал металла ( $E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ ). Схема гальванического элемента изображается так:



Если металл активный, то он выполняет роль анода, а водородный электрод – роль катода:



Стандартный электродный потенциал такого металла принимается со знаком "минус", а для металла, выполняющего роль катода, – со знаком "плюс".



Располагая металлы по возрастанию их стандартных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжения металлов:

Li/Li <sup>+</sup>	K/K <sup>+</sup>	Ca/Ca <sup>2+</sup>	Na/Na <sup>+</sup>	Mg/Mg <sup>2+</sup>	Al/Al <sup>3+</sup>	Mn/Mn <sup>2+</sup>	Zn/Zn <sup>2+</sup>
-3,02	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,7	-1,05	-0,76
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Ni/Ni <sup>2+</sup>	Sn/Sn <sup>2+</sup>	Pb/Pb <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	Cu/Cu <sup>2+</sup>	Ag/Ag <sup>+</sup>	
-0,44	-0,25	-0,13	-0,126	0	+0,34	+0,8	

Чем более отрицательный потенциал, тем сильнее восстановительные свойства металлов. Чем правее расположен металл в ряду напряжений, тем более сильными окислителями являются ионы металла.

При работе гальванических элементов роль анода выполняет металл, расположенный в ряду напряжений левее, а катода – правее. Если условия отличаются от стандартных, то для расчета электродного потенциала пользуются уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C,$$

где E – потенциал металла, помещенного в раствор своей соли, В;

E<sup>0</sup> – стандартный электродный потенциал металла, В;

n – число электронов, участвующих в данной электродной полуреакции;

C – концентрация ионов металла, моль/л.

ЭДС гальванического элемента определяется по формуле

$$\text{ЭДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} .$$

## **12.2. Экспериментальная часть**

### **12.2.1. Приборы и реактивы**

Два батарейных стакана вместимостью по 200 мл, медная и цинковая пластины, U-образная трубка, заполненная раствором KCl с агар-агаром, потенциометр Р-307, нормальный элемент Вестона, растворы  $\text{CuSO}_4$  (1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (1 М),  $\text{CuSO}_4$  (0,1 М),  $\text{ZnSO}_4$  (0,1 М).

### **12.2.2. Измерение ЭДС элемента Якоби-Даниэля**

1. Собрать гальванический элемент по схеме (рис.6):



Для этого сосуды промыть дистиллированной водой и наполнить до метки: один сосуд – 1 М раствором  $\text{ZnSO}_4$ , другой – 1 М раствором  $\text{CuSO}_4$ . Вставить в раствор  $\text{ZnSO}_4$  цинковый электрод, а в раствор  $\text{CuSO}_4$  -медный, растворы соединить электролитическим мостиком.

2.К зажимам 1 ( $X_1$ ) или 2 ( $X_2$ ) подключить электроды исследуемого элемента, соблюдая полярность .

3. Переключатель 21 установить в положение  $X_1$  или  $X_2$  в зависимости от того, к каким зажимам подключены электроды исследуемого элемента.

4. Включить дополнительное сопротивление нажатием кнопки 18 и последовательным вращением ручек 6, 7, 8, 9, 10, 11 декадных переключателей произвести грубое уравнивание (компенсирование) ЭДС исследуемого элемента до установления стрелки гальванометра в нулевое положение.

5. Выключают кнопку 18 и включают кнопку 19, последовательным вращением указанных выше ручек декадных переключателей производят точное уравнивание ЭДС исследуемого элемента.

6. Значение ЭДС исследуемого элемента отсчитывают по цифрам в окошках 12-17. Для этого цифровые значения в окошках умножают на множитель, стоящий у окошка, и полученные данные суммируют.

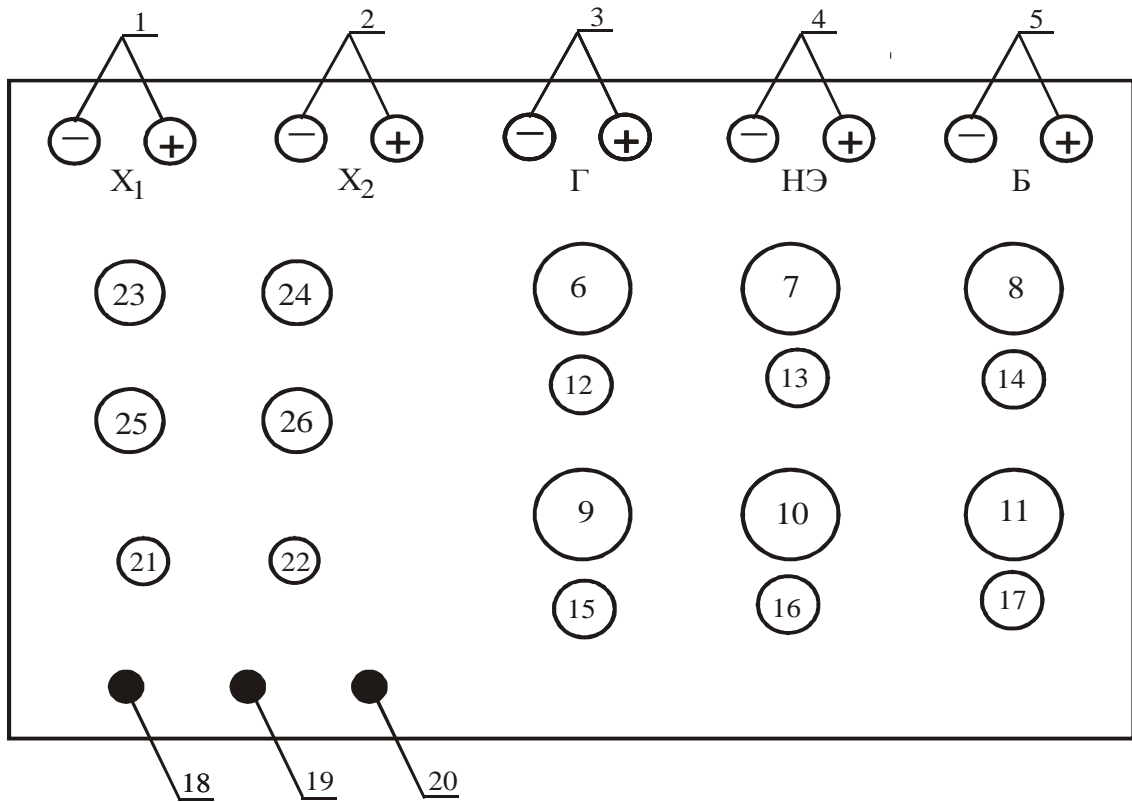


Рис. 6. Панель потенциометра Р-307:

1 и 2 – зажимы исследуемого гальванического элемента ( $X_1$  и  $X_2$ ); 3 – зажимы гальванометра; 4 – зажимы нормального элемента (НЭ); 5 – зажимы батарей (Б); 6-11 – ручки декадных переключателей; 12-17 – числовые значения ЭДС для шести декадных сопротивлений; 18 – кнопка для включения дополнительного сопротивления; 19 – кнопка для включения декадных сопротивлений; 20 – кнопка для успокоения колебания стрелки гальванометра; 21 – ручка переключателя для включения нормального элемента и исследуемого элемента; 22 – ручка переключателя для установки числового значения ЭДС нормального элемента при заданной температуре; 23 и 24 – ручки для грубой настройки потенциометра по рабочему току; 25 и 26 – ручки для точной настройки потенциометра по рабочему току

Результаты измерения заносят в табл.8.

Таблица 8

Элемент	ЭДС элемента, В		Ошибка	
	$E_{\text{экс}}$	$E_{\text{теор}}$	абсолютная	относительная
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (1 М)//CuSO <sub>4</sub> (1 М)/Cu				
Zn/ZnSO <sub>4</sub> (0,1 М)//CuSO <sub>4</sub> (0,1 М)/Cu				

7. Из сосуда выливают 1 М раствор ZnSO<sub>4</sub> и 1 М раствор CuSO<sub>4</sub>, электроды промывают дистиллированной водой, а затем сосуда заполняют до метки 0,1 М растворами ZnSO<sub>4</sub> и CuSO<sub>4</sub>. ЭДС элемента измеряют компенсационным методом.

### **Обработка результатов**

1. Вычислить теоретическое значение ЭДС элементов, приведенных в таблице, по уравнению Нернста.

2. Вычислить абсолютную ошибку по формуле  $\Delta E = E_{\text{экс}} - E_{\text{теор}}$ .

3. Рассчитать относительную ошибку ЭДС элемента по уравнению

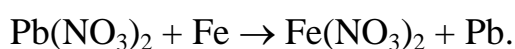
$$\% \Delta E = \frac{\Delta E \cdot 100}{E_{\text{теор}}}$$

### **12.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **12.4. Задачи для самостоятельного решения**

I. Написать схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит окислительно-восстановительная реакция:



2. При какой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала (ответ 0,3 моль/л)?

3. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал -1,236 В. Вычислить концентрацию ионов  $Mn^{2+}$  (в молях на литр).

4. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС медно-никелевого гальванического элемента, в котором  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л, а  $[Ni^{2+}] = 0,1$  моль/л.

5. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Написать для каждого из этих элементов уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

6. При какой концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (моль на литр) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода ?

7. Какой гальванический элемент называется концентрационным ? Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый – в 0,01 н, а второй – в 0,1 н растворы  $AgNO_3$ .

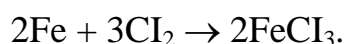
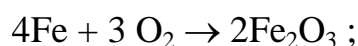
## 13. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12 КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть механизм и условия протекания электрохимической коррозии, провести сравнение с химической коррозией.

### ***13.1. Краткие теоретические сведения [1,2]***

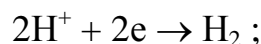
Коррозией называют разрушение металла под действием окружающей среды. Коррозия по механизму протекания делится на химическую и электрохимическую. Химическая коррозия возникает при взаимодействии металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролита-

ми. Почти все металлы при повышенной температуре реагируют с кислородом, галогенами, серой, сернистым газом. Примеры химической коррозии:

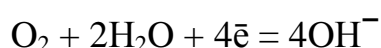


Большинство металлов, соприкасаясь с электролитом – водными растворами солей, кислот, оснований, способны проводить электрический ток. Так как в машиностроении применяются неоднородные металлы (сплавы), содержащие примеси, то создаются условия для работы гальванического элемента. В возникшей микрогальванопаре роль анода выполняет участок с более отрицательным электродным потенциалом, а катода – с более положительным потенциалом. Анодные участки гальванических пар подвергаются разрушению, а на катодных участках происходит восстановление окислителей – деполяризаторов. Наиболее часто встречаются два вида катодного процесса:

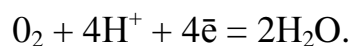
1) восстановление ионов водорода – коррозия с водородной деполяризацией:



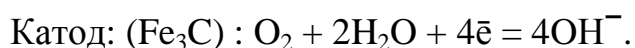
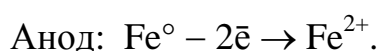
2) восстановление молекул кислорода в нейтральной, щелочной средах:



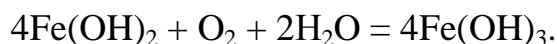
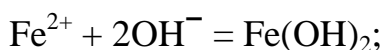
и в кислой среде:



Это коррозия с кислородной деполяризацией. Типичным случаем коррозии с поглощением кислорода может служить ржавление технического железа (чугунов) во влажном воздухе. Роль анода выполняет железо,  $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44\text{В}$ , а катода – цементит  $\text{Fe}_3\text{C}$ , электродный потенциал которого более положителен.



Продуктом коррозии является гидроксид железа (II), постепенно окисляющийся до гидроксида железа (III):



Все применяемые способы защиты от коррозии можно разделить на три группы:

- 1) различные покрытия (металлические, неметаллические, химические);
- 2) обработка среды, в которой находится металл (ингибиторы);
- 3) электрохимические методы (протекторная, катодная защиты).

## ***13.2. Экспериментальная часть***

### ***13.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы: HCl (0,1н), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2н), K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; металлы: Zn, Cu, Al, Fe, Sn.

### ***13.2.2. Влияние образования гальванической пары на коррозию металла***

1. Налить в пробирку немного 0,1н раствора соляной кислоты и погрузить в него кусочек цинка. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к цинку. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе проволочкой к цинку и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии. В каком случае процесс протекает интенсивнее?

2. Налить в пробирку немного 2н раствора серной кислоты и погрузить в него кусочек алюминия. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Погрузить в тот же раствор медную проволочку, не прикасаясь к алюминию. Выделяется ли водород на меди? Прикоснуться в растворе про-



волочкой к алюминию и наблюдать процессы, происходящие на меди. Что является катодом и что анодом в данной гальванической паре? Составить уравнения электродных процессов при коррозии.

### ***13.2.3. Коррозия оцинкованного и луженого железа***

В две пробирки налить до половины объема дистиллированной воды и добавить по 5-6 капель 2н раствора серной кислоты и красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  (эта соль является чувствительным реактивом на присутствие в растворе ионов  $Fe^{2+}$ , с которыми образует интенсивное окрашенное соединение  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  – турнбулеву синь). В одну из пробирок опустить железную проволоку, соединенную с цинком, в другую – железную проволоку, соединенную с оловом. Наблюдать через некоторое время изменение окраски в одной из пробирок. Чем это объясняется? Почему в другой пробирке синее окрашивание не появляется? Составить уравнения коррозии оцинкованного и луженого железа в кислой среде.

### ***13.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***13.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Чем отличается коррозия технического железа в кислой среде от коррозии его в нейтральной среде?
2. Какие металлы интенсивно разрушаются в щелочной среде?
3. Как протекает коррозия железа, покрытого никелем, в атмосфере при нарушении целостности покрытия?
4. В каком случае коррозия протекает интенсивнее: при контакте железа с никелем или с оловом, в нейтральной или кислой средах?

5. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром ? Почему ? Составить уравнения катодного и анодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии ?

6. Составить уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары «алюминий-железо». Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях ?

7. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии ?

8. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты стального корпуса судна: магний, алюминий, медь ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии ?

9. Как происходит атмосферная коррозия луженой меди при нарушении покрытия ? Составить уравнения анодного и катодного процессов.

10. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное ? Почему ? Составить уравнения анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях ?

## **14. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13**

### **ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

**Цель работы:** рассмотреть процессы, протекающие при электролизе на металлических и инертных электродах.

#### **14.1. Краткие теоретические сведения [1; 2, с.293-304]**

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием внешнего источника постоянно-

го тока. Сущность процесса электролиза заключается в восстановлении на катоде и в окислении на аноде. Электроды, на которых происходит разряд ионов, могут быть нерастворимыми (графит, платина) и растворимыми (цинк, медь, никель).

Различают электролиз растворов и расплавов. Рассмотрим электролиз водного раствора соляной кислоты, осуществляемый в электролизере (рис.7).

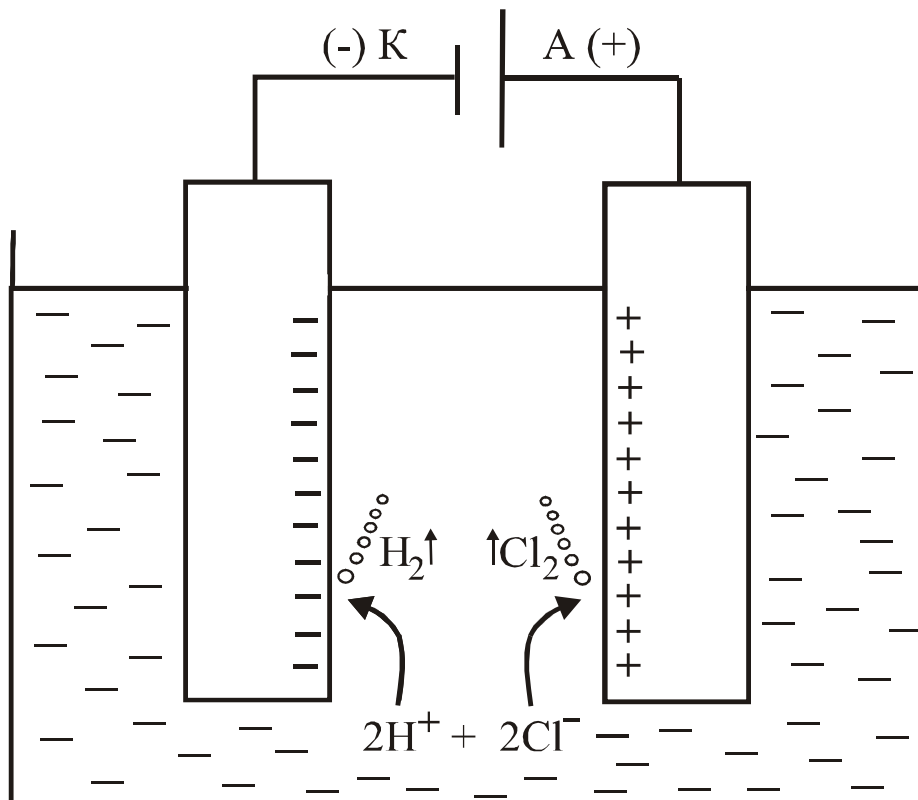
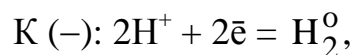
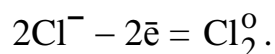


Рис.7. Электролизная ванна

Катионы водорода, образующиеся при диссоциации соляной кислоты ( $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ), притягиваются к катоду, получают от него электроны и восстанавливаются:



а ионы хлора  $\text{Cl}^-$ , притягиваясь к аноду, отдают ему электроны и окисляются:



Разность потенциалов, равная по величине ЭДС возникшего гальванического элемента, которую необходимо приложить извне для того, чтобы начал протекать электролиз, называется напряжением разложения ( $E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$ ). Дополнительное напряжение, которое необходимо приложить для протекания данного электродного процесса с определенной скоростью, называется перенапряжением  $\eta$ . Последнее вызывается затрудненностью разрядки того или иного иона при данных условиях электролиза. Оно зависит от природы ионов, материала электрода, состояния поверхности электрода, состава электролита, температуры и других факторов:

$$\eta = E_{\text{разл}}^{\text{реальн}} - E_{\text{разл}}^{\text{теор}}$$

При разрядке ионов металлов перенапряжение – очень малая величина. Значительных величин оно достигает при разрядке водорода и кислорода. Последовательность разрядки ионов при электролизе такова:

1. На катоде – в первую очередь восстанавливаются ионы с более положительным потенциалом разложения (в силу высоких значений перенапряжения выделения водорода становится возможным восстановление из водных растворов всех металлов, стоящих в ряду напряжений после алюминия).

2. На аноде – окисляются частицы, имеющие более отрицательный потенциал разложения, в такой последовательности:

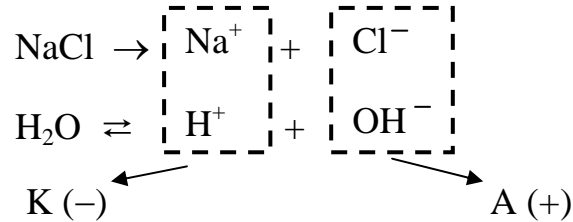
	$S^{2-}/S^0$ ;	$2I^-/I_2^0$	$2Br^-/Br_2^0$	$2Cl^-/Cl_2^0$	$2OH^-/O_2^0 + 4H^+$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	0,48	0,53	1,07	1,36	1,7

	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$2F^-/F_2^0$
$E_{\text{разл}}^{\text{реальн}}$ , В	2,01	2,5	2,6	2,85

То есть из водного раствора могут окисляться на аноде только ионы бескислородных кислот, ионы кислородсодержащих кислот и ион фтора в

присутствии воды не окисляются. В случае растворимого анода окисляется материал анода.

Например, электролиз водного раствора NaCl (электроды нерастворимые, из графита) записывается так:



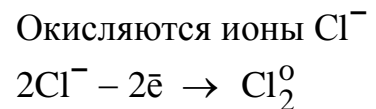
$$E_{\text{Na}/\text{Na}^+}^{\circ} = -2,72 \text{ В};$$

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}}^{\circ} = 1,36 \text{ В};$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg[\text{H}^+];$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1,7 \text{ В}$$

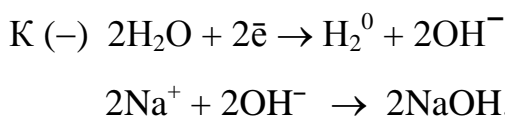
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} = 0,00 + \frac{0,058}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В};$$



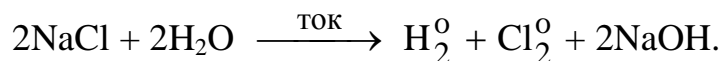
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{теор}} + \eta_{\text{H}_2}(\text{С});$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^{\text{реал}} = -0,41 - 0,6 = -1,01 \text{ В}.$$

Восстанавливаются ионы водорода, но так как их мало, восстанавливается вода:



Итоговое уравнение электролиза –



Количество выделившегося на электроде вещества легко определяется на основании законов Фарадея. Математическое выражение законов Фарадея записывается в виде уравнения

$$m = \mathcal{E}_m \frac{I t}{F},$$

где  $m$  – масса вещества, г;

$\mathcal{E}_m$  - эквивалентная масса вещества, г/моль;

$I$  – сила тока, А;

$t$  - время электролиза, с;

$F$  – число Фарадея,

$$F = N_A \bar{e} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96485 \text{ Кл/моль}.$$

## 14.2. Экспериментальная часть

### 14.2.1. Приборы и реактивы

U-образная трубка (рис.8); два угольных электрода, один электрод медный; 0,5 М растворы  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

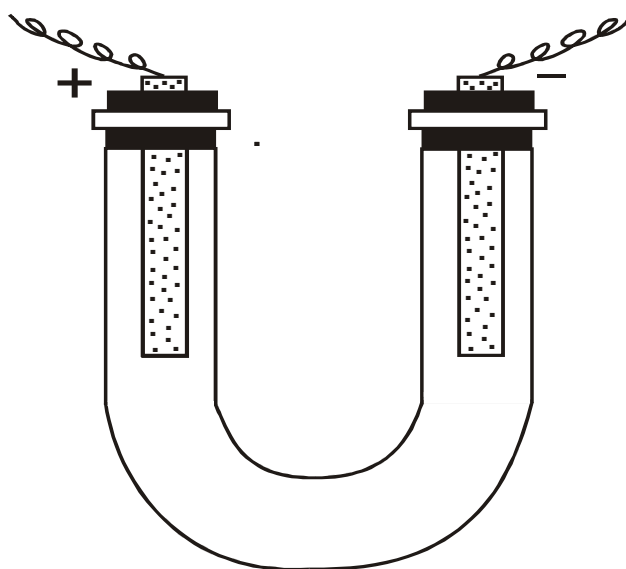


Рис.8. Прибор для электролиза (угольные электроды)

### 14.2.2. Электролиз раствора хлорида меди

Налить в U-образную трубку раствор хлорида меди (II), вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Рассмотреть продукты электролиза. Как изменился катод? В колено трубки, где находится анод, прилить 2-3 капли раствора, содержащего крахмал и иодид калия. Что наблюдается? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. После опыта электроды тщательно вымыть.

### ***14.2.3. Электролиз раствора иодида калия***

Налить в U-образную трубку 0,5 М раствор KI, к которому прибавить 3-4 капли фенолфталеина. Вставить в оба конца трубки угольные электроды. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Какой газ выделяется на катоде? От чего изменилась окраска фенолфталеина в катодном пространстве? В анодное пространство ввести 2-3 капли раствора крахмала. Как изменяется его окраска? Составить схему электролиза и уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.2.4. Электролиз раствора сульфата натрия***

В U-образную трубку налить 0,5 М раствора сульфата натрия, к которому прибавлено 3-4 капли раствора нейтрального лакмуса. Погрузить в оба колена трубки угольные электроды, пропускать ток 5-10 мин. Наблюдать выделение пузырьков газа на электродах и изменение окраски раствора. Объяснить наблюдаемые изменения окраски индикатора. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Электроды промыть.

### ***14.2.5. Электролиз раствора серной кислоты с медным анодом***

В U-образную трубку налить 1 М раствор  $H_2SO_4$ , опустить в одно колено трубки угольный электрод, в другое – медный. Угольный электрод соединить с катодом, а медный – с анодом источника тока. Пропускать ток в течение 5-10 мин. Наблюдать выделение газа на катоде. Почему в растворе электролита появляется голубая окраска? Что происходит с анодом? Какой металл начинает осаждаться на катоде через определенный промежуток времени? Написать уравнения реакций, протекающих на электродах. Промыть электроды.

### ***14.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.
5. Рисунки приборов.

### ***14.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Какие процессы протекают на катоде и аноде при электролизе водных растворов солей:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeSO}_4$ , если электроды угольные?

2. Какие процессы протекают на электродах при электролизе водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , если: а) анод и катод – из угля; б) катод – из угля, анод – из меди?

3. Электролиз раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составить уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равны объемы газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде ?

4. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 40 мин, если сила тока равна 1,2 А ?

5. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор  $\text{AgNO}_3$  для выделения 0,27 г серебра ?

6. Проходя через раствор электролита, ток силой 0,5 А за один час выделяет 0,55 г металла. Определить электрохимический эквивалент и эквивалентную массу металла.

7. Сколько литров водорода выделится на катоде, если вести электролиз водного раствора  $\text{KOH}$  в течение 2,5 ч при силе тока 1,2 А ? Объем газа измерен при  $27^\circ\text{C}$  и  $1,0173 \cdot 10^5$  Па.

8. Составить уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ . Вычислить массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).



9. При электролизе растворов  $MgSO_4$  и  $ZnCl_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном катоде выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделилась на другом катоде, на анодах ?

10. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна эквивалентная масса кадмия ?

11. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $AgNO_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 40 мин? Составить уравнения процессов, происходящих на графитовом катоде и серебряном аноде.

12. При электролизе водного раствора  $Cr_2(SO_4)_3$  током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводился электролиз ?

## 15. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с методами получения и важнейшими свойствами комплексных соединений.

#### *15.1. Краткие теоретические сведения [1, с.582-606]*

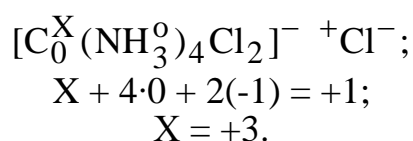
Комплексными называются соединения высшего порядка, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Примерами могут служить: тетраамин меди (II) гидроксид  $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ , гексацианоферрат (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ , гексагидроксоалюминат натрия  $Na_3[Al(OH)_6]$ .

Центральный ион ( $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ) называется комплексообразователем. Лучшие комплексообразователи – это ионы и атомы d-, f- и некоторых p-элементов.

Частицы, координирующиеся вокруг комплексообразователя, называются лигандами. Ими могут быть нейтральные молекулы (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO и др.); отрицательно заряженные ионы (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и частицы более сложного состава или сочетание отрицательно заряженных ионов и нейтральных молекул. В случае нейтральных лигандов комплекс является катионным: [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>+2</sup>, в случае отрицательных – анионным K<sub>2</sub><sup>+1</sup>[PtCl<sub>6</sub>]<sup>-2</sup>. Комплекс может быть нейтральным [Fe<sup>0</sup>(CO)<sub>5</sub>]<sup>0</sup>, [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>0</sup>.

Число лигандов зависит от химической природы комплексообразователя и лигандов, соотношения радиусов центрального атома и лигандов, их зарядов и называется координационным числом (КЧ). Более часто встречаются КЧ=2, 4, 6 (соответственно с симметрией линейной, тетраэдрической, октаэдрической). Так, КЧ = 2 имеют Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>; КЧ=4 – Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>; КЧ=6 – Al<sup>3+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> и др.

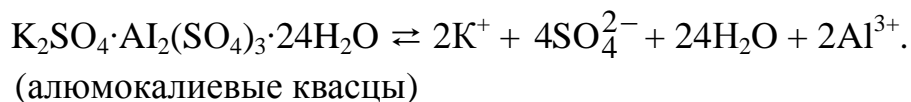
Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу. Частицы, не вошедшие в состав комплексного иона, составляют внешнюю сферу. Для определения заряда комплексообразователя необходимо определить заряд внешней сферы, затем установить заряд лигандов:



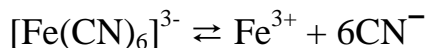
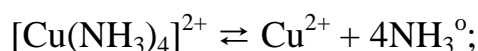
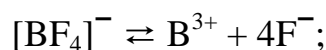
При растворении комплексного соединения в воде происходит диссоциация по месту ионной связи (сильный электролит, α > 30 %):



При диссоциации двойных солей в растворе обнаруживаются все составляющие ионы:



Однако комплексные ионы обладают различной степенью прочности. В зависимости от этого происходит диссоциация комплексного иона:



(по типу слабых электролитов, ступенчато).

Количественно диссоциация комплексного иона описывается константой нестойкости:

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3^0]^4}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-14};$$

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-44}.$$

Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплексный ион. В данном случае комплексный ион  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  более прочен, чем ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

### ***15.2. Приборы и реактивы***

Растворы:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ (конц),  $\text{KI}$  (2н),  $\text{NaOH}$  (2н),  $\text{NH}_4\text{OH}$ (конц),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , изоамиловый спирт.

### ***15.3. Образование катионного комплекса***

Налить в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака в воде до полного растворения осадка вследствие образования комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Отметить цвет осадка и окраску полученного раствора. Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.4. Образование комплексного аниона**

Налить в пробирку несколько капель раствора  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и добавить немного раствора  $\text{KI}$ , к образовавшемуся осадку  $\text{HgI}_2$  добавить избыток иодида калия до полного растворения осадка вследствие образования комплексного аниона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ . Отметить изменение цвета. Написать молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

#### **15.5. Электролитическая диссоциация комплексных соединений и двойных солей**

В одну пробирку внести 4-5 капель желтой кровяной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , в другую – 4-5 капель раствора соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В обе пробирки влить по 1-2 капли раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В какой из пробирок выпал черный осадок  $\text{FeS}$ ? Для проверки наличия в растворе двойной соли иона аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) к раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaOH}$  (2н) и нагреть на слабом пламени горелки. Поднести к отверстию пробирки (не касаясь ее краев) красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. По изменению окраски и по запаху определить, какой газ выделяется из пробирки. Наличие ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  проверить раствором хлорида бария. Появляется ли белый осадок  $\text{BaSO}_4$ ? Написать уравнения электролитической диссоциации двойной и комплексной соли. Какой вывод можно сделать из этого опыта?

#### **15.6. Сравнение прочности комплексных ионов**

Налить в пробирку немного раствора  $\text{CoCl}_2$  и прибавить к нему несколько капель концентрированного раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Наблюдать появление синей окраски раствора вследствие образования ионов  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ .

Разбавляя понемногу раствор водой, заметить возвращение розовой окраски. Чем объясняется такое изменение цвета? Согласуется ли вывод со

значением константы нестойкости иона  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  ( $K_n = 2 \cdot 10^{-5}$ ) ? Прилить к раствору комплексной соли немного изоамилового спирта, энергично встряхнуть. Образуется синее кольцо над розовым раствором. Как объясняется наблюдаемое ? Составить молекулярные и сокращенные ионные уравнения реакций.

### 15.7. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 15.8. Упражнения для самостоятельной работы

1. Определить степень окисления и координационное число комплекссообразователя в следующих комплексных соединениях:

- а)  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$  ;
- б)  $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  ;
- в)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$  ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ .

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов. Составить формулы комплексных соединений:

- а)  $[\overset{+3}{\text{Bi}}\text{I}_4]$  ,  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ,  $[\overset{+3}{\text{Cr}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$  ;
- б)  $[\overset{+2}{\text{Pd}}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Hg}}\text{Br}_4]$ ;
- в)  $[\overset{+3}{\text{Au}}\text{Cl}_4]$ ,  $[\overset{+}{\text{Ag}}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ ,  $[\overset{+2}{\text{Co}}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ .

3. Написать координационные формулы следующих соединений, комплекссообразователь которых имеет координационное число, равное шести:

- а)  $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $3\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ ,  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$ ;  
 б)  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4(\text{NH}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $2\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ .

4. Написать уравнения электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Написать выражение константы нестойкости для комплексных ионов:

- а)  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ,  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ;  
 б)  $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ;  
 в)  $\text{Na}_2[\text{PdI}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

5. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CuSO}_4$ ;  
 б)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{FeSO}_4$ ;  
 в)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{AgNO}_3$ ,

имея в виду, что образующиеся комплексные соли нерастворимы в воде.

6. Константы нестойкости комплексных ионов  $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  соответственно равны  $8 \cdot 10^{-20}$ ;  $4 \cdot 10^{-41}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-17}$ . В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов  $\text{CN}^-$  больше? Написать выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

7. Написать выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$ . Зная, что они соответственно равны  $1,0 \cdot 10^{-21}$ ;  $6,8 \cdot 10^{-8}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-11}$ , указать, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации больше ионов  $\text{Ag}^+$ .

## 16. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** ознакомиться со свойствами типичных металлов.

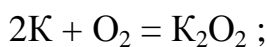
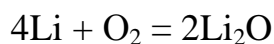
#### 16.1. Краткие теоретические сведения [1, с.530-542; 2, с.241-225]

Металлы – это химические элементы, имеющие на внешнем энергетическом уровне небольшое количество электронов, а поэтому способные выступать в роли восстановителя. Металлами являются элементы s-, d-, f-семейств (кроме водорода и гелия), а также некоторые p-элементы (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb).

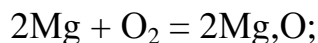
Химическая активность металла зависит от строения его атома и значения электродного потенциала металла, т.е. от положения его в ряду напряжения (см. лабораторную работу 11).

**Отношение металлов к кислороду воздуха и к другим окислителям.** По отношению к кислороду металлы можно разделить на четыре основные группы:

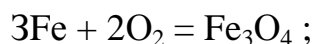
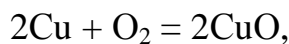
а) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха при обычных условиях и образующие оксиды и пероксиды (щелочные и щелочно-земельные металлы):



б) металлы, легко окисляющиеся кислородом воздуха с образованием тонкой оксидной пленки, которая защищает металл от дальнейшего окисления (Mg, Al, Co, Ni, Cr, Zn):

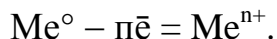


в) металлы, окисляющиеся только при нагревании (Fe, Cu, Hg и др):

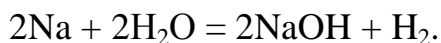


г) металлы, которые не окисляются кислородом воздуха (Ag, Au, Pt, Ir).

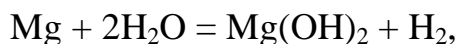
Металлы могут соединяться при определенных условиях с галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и другими простыми веществами. Во всех этих реакциях металл выступает в роли восстановителя:



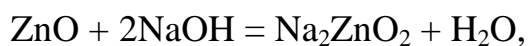
**Отношение металлов к воде.** Активные (щелочные и щелочно-земельные) металлы разлагают воду с выделением водорода и образованием щелочей при обычных температурах:



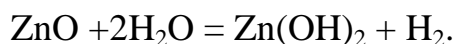
Менее активные металлы, защищенные оксидной пленкой, при обычных условиях практически не вытесняют водород в результате образования плохо растворимых гидроксидов. Взаимодействие возможно либо при нагревании:



либо при снятии оксидной пленки с помощью щелочи, если гидроксид амфотерен:



тогда



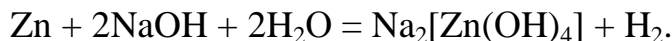
Полученный гидроксид растворяется в щелочи:



и не препятствует протеканию реакции металла с водой.

Металлы малоактивные, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu, Hg, Ag, Au), а также близко расположенные к водороду (Sn, Pb), не вытесняют его из воды.

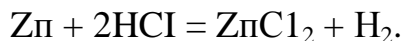
**Отношение металлов к водным растворам щелочей.** С растворами щелочей реагируют металлы, оксиды, гидроксиды которых носят амфотерный характер (Zn, Al, Sn и др.). Механизм взаимодействия практически был рассмотрен на примере растворения цинка. Итоговое уравнение имеет вид





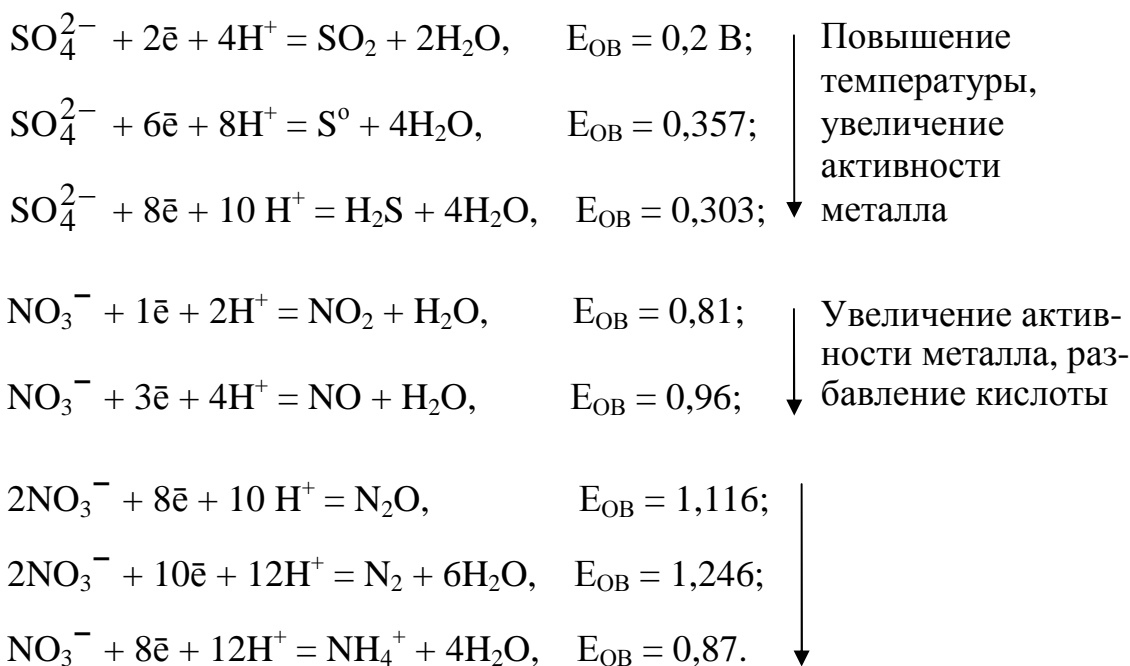
**Отношение металлов к кислотам.** Кислоты можно разделить на две группы по отношению к металлам:

1. Кислоты, в которых роль окислителя выполняют ионы водорода ( $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$ ), а поэтому реагируют они с выделением водорода только с металлами, стоящими в ряду напряжения левее водорода. Это растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавленной и других кислот, кроме  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированной и  $\text{HNO}_3$  разбавленной и концентрированной:



2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрированная и  $\text{HNO}_3$  концентрированная и разбавленная, в которых роль окислителя выполняет ион кислотного остатка.

Продукты восстановления зависят от активности металлов, температуры, степени разбавления кислоты:



Такие металлы, как  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ , пассивируются под действием холодных концентрированных серной и азотной кислот:

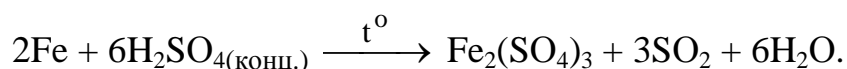


В результате образования оксидной пленки дальнейший процесс невозможен.

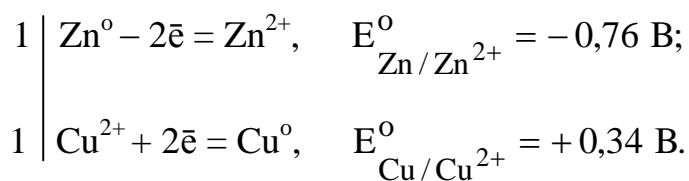
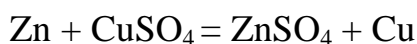
Такие металлы растворяются либо в кислотах средней концентрации:



либо при нагревании:



**Отношение металлов к растворам солей.** Металлы, стоящие левее в ряду напряжения, вытесняют металлы, стоящие правее, из растворов их солей, так как первые имеют более отрицательное значение электродного потенциала:



## **16.2. Экспериментальная часть**

### **16.2.1. Приборы и реактивы**

Фарфоровая чашка, воронка, щипцы, пробирки, спиртовая горелка, держатели, металлический натрий, магний, алюминий, цинк, железо, медь (в гранулах, стружках или в порошке), фенолфталеин (спиртовый раствор), 2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрированная, HNO<sub>3</sub> (ρ = 1,4), HNO<sub>3</sub> (1:1), 40%-й раствор NaOH, растворы CuSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

### **16.2.2. Взаимодействие металлов с кислородом воздуха**

а) Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель, взять тигель щипцами и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б) Взять щипцами кусочек магниевой ленты и зажечь ее в пламени горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

### ***16.2.3. Действие воды на металлы***

В три пробирки налить по 1-2 мл воды и по 2-3 капли фенолфталеина. Поместить в первую пробирку кусочек натрия, осушенного от керосина, и накрыть воронкой, во вторую – порошок магния, в третью – порошок меди. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод об активности металлов.

### ***16.2.4. Действие кислот на металлы***

#### **1. Действие разбавленной серной и соляной кислот**

- а) В три пробирки поместить (порознь) кусочки цинка, алюминия и железа. Прилить по несколько капель разбавленной серной кислоты (2н). Объяснить разницу в скорости выделения водорода. Какой ион является окислителем?
- б) Повторить опыт, заменив серную кислоту раствором соляной кислоты. Какой ион является окислителем? Написать уравнения реакций.

#### **2. Действие концентрированной серной кислоты (работать под тягой!)**

- а) В пробирку поместить кусочек меди и прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, нагреть. Наблюдать выделение сернистого газа и образование голубого раствора соли меди. Написать уравнение реакции. Указать окислитель, восстановитель.
- б) В пробирку поместить кусочек цинка, прилить несколько капель концентрированной серной кислоты, подогреть. Наблюдать желтый налет серы на стенках пробирки и выделение сернистого газа. Проверить, не выделяется ли сероводород, для чего взять полоску фильтровальной бумаги, смочить раствором соли свинца и опустить в пробирку, нагреть. Если бумага почернеет от образовавшегося на ней черного сульфида свинца, значит  $H_2S$  образовался. Написать уравнения реакций. Указать окислитель.

#### **3. Действие концентрированной и разбавленной азотной кислоты на металл (работать под тягой!)**

В две пробирки поместить по кусочку меди, прилить в первую пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты, во вторую – разбавленного раствора азотной кислоты и нагреть. Наблюдать выделение бурого газа (диоксид азота) в первой пробирке и выделение бесцветного газа (оксид азота), буреющего на воздухе, во второй пробирке. Написать уравнения реакций. Указать окислитель, восстановитель.

#### ***16.2.5. Действие растворов солей на металлы***

В три пробирки налить по несколько капель растворов солей сульфата меди, хлорида магния и нитрата свинца. Добавить в каждую пробирку по кусочку цинка. Отметить, где произошли изменения. Написать уравнения реакции. Сделать вывод, какие металлы могут вытеснять другие из растворов их солей.

#### ***16.2.6. Действие раствора щелочи на металлы***

В две пробирки налить по 10-15 капель 40%-го раствора щелочи NaOH, в одну всыпать немного цинковой пыли, в другую – порошок алюминия, слегка нагреть. Наблюдать выделение водорода. Написать уравнения реакций по стадиям.

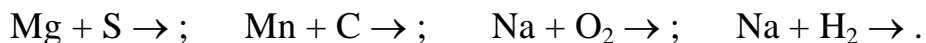
### ***16.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

#### ***16.4. Упражнения для самостоятельной работы***

I. Написать уравнения реакций окисления следующих металлов элементарными окислителями и указать условия их протекания:



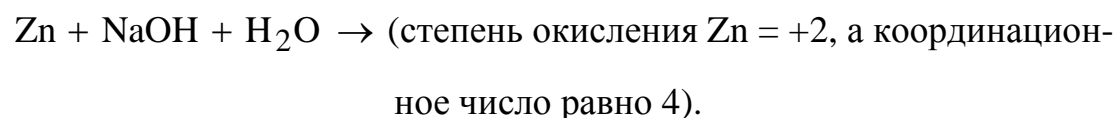
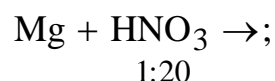
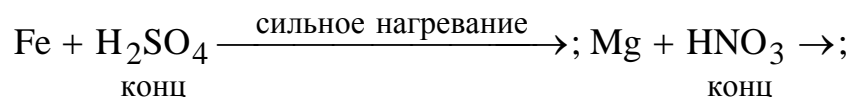
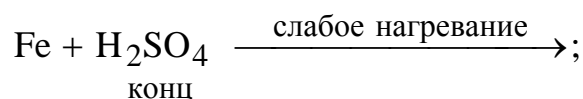
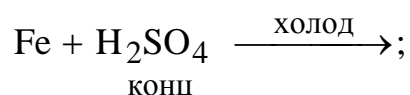


Дать названия полученным веществам.

2. Написать уравнения реакций взаимодействия следующих металлов с водой: Ca, Fe, Al. При каких условиях возможны реакции ?

3. Какие из перечисленных металлов могут вытеснить водород из иодистоводородной и разбавленной серной кислот: Mg, Mn, Ni, Cu, Ag ?  
Написать уравнения реакций. Указать окислитель и восстановитель.

4. Дописать следующие схемы химических реакций:



## 17. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16\*

### СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы:** установить зависимость кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств кислородных соединений металлов от степени окисления, проявляемой металлом, от положения металла в периодической системе.

---

\* Лабораторные работы 16-21 предназначены для студентов механических специальностей

### 17.1. Краткие теоретические сведения

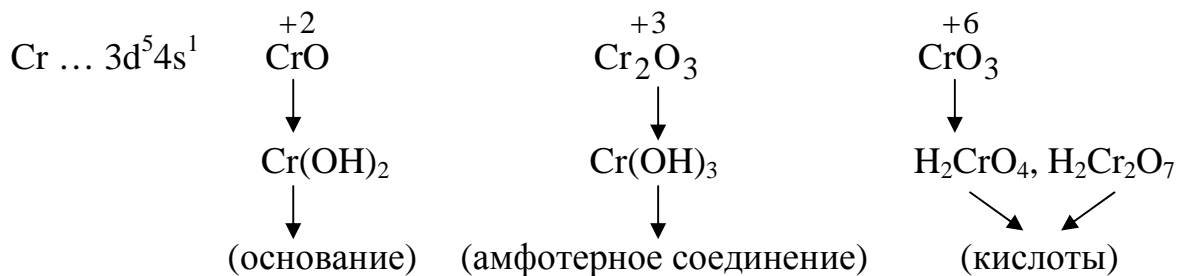
Характер оксидов и гидроксидов, образованных тем или иным металлом, зависит от строения его атома, положения в периодической системе. Чем меньше электронов на внешнем энергетическом уровне, чем больше радиус атома металла, тем выше восстановительная активность его, тем больше кислородные соединения металла проявляют основные свойства.

В одном периоде слева направо уменьшаются металлические свойства, ослабевают и основной характер оксидов и гидроксидов. Например, в III периоде:

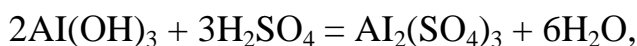


В подгруппах s- и p- металлов металлические свойства усиливаются сверху вниз. В том же направлении возрастают основные свойства кислородных соединений.

Металлы d-семейства проявляют, как правило, в своих соединениях переменную степень окисления. Соединения с минимальной степенью окисления имеют основные свойства, с промежуточной – амфотерные, а с максимальной – кислотные (явление вторичной периодичности). Например, элемент VI группы хром:

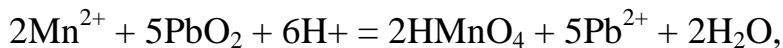
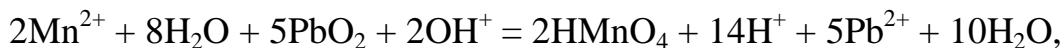
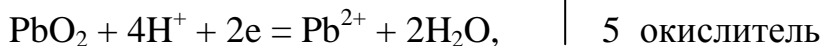
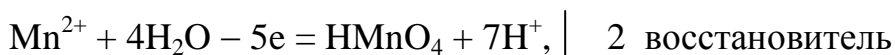
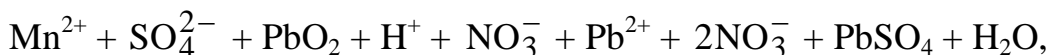


Основные оксиды и гидроксиды взаимодействуют с кислотами, кислотные – со щелочами, а амфотерные проявляют двойственные свойства:

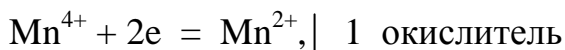
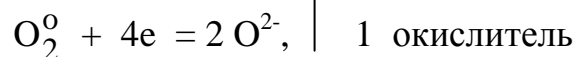
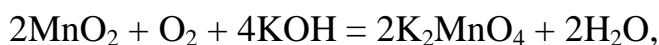


Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов также зависят от степени окисления. Как правило, соединения с минимальной степенью окисления проявляют восстановительные свойства, с максимальной – окислительные, а с промежуточной – двойственные. Например, марганец проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7:

а) минимальная степень окисления

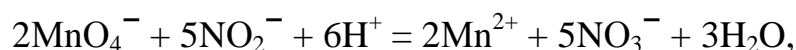
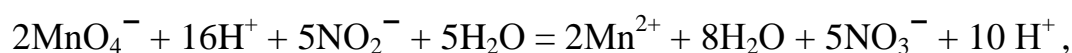
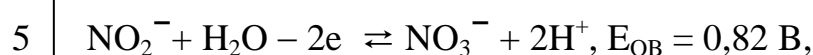
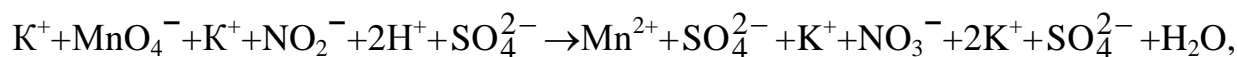
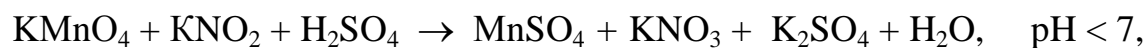


б) промежуточная степень окисления

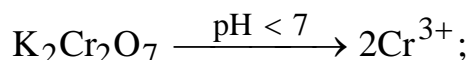


в) максимальная степень окисления.

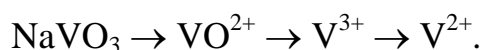
Продукт восстановления соединения с максимальной степенью окисления часто зависит от реакции среды (pH). Так, перманганат калия  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , в нейтральной – до  $\text{MnO}_2$ , а в щелочной – до  $\text{MnO}_4^{2-}$ :



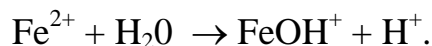
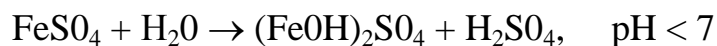
Как видно из примеров, наиболее глубоко процесс идет в кислой среде. Дихромат калия также проявляет свою функцию окислителя в кислой среде:



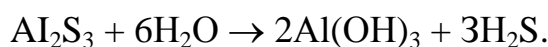
ванадаты в кислой среде последовательно восстанавливаются:



Соли, образованные катионами p- и d-металлов и анионами сильных кислот, подвержены гидролизу:



Соли данных металлов и слабых кислот практически полностью разлагаются под действием воды:





## **17.2. Экспериментальная часть**

### **17.2.1. Приборы и реактивы**

CaO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, HCl (1:1), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), HNO<sub>3</sub> (2н), NaOH (40%), Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, ВГ<sub>2</sub>-вода, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NaBiO<sub>3</sub> (кристаллический), растворы лакмуса, фенолфталеина.

### **17.2.2. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов металлов**

Проверить растворимость в воде оксидов кальция, ванадия (V), меди (II). Испытать реакцию полученного раствора соответствующими индикаторами. Каково рН каждого раствора ? О каких свойствах оксидов можно говорить ? Чем можно нейтрализовать полученные растворы ? Составить уравнения соответствующих реакций, сделать выводы.

Получить реакцией обмена гидроксид хрома (III). Разделить содержимое пробирки на две части. Испытать раствором сильной кислоты одну часть и раствором щелочи другую. Пробирку оставить для следующего опыта. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о свойствах подобных гидроксидов. Как влияет степень окисления на кислотно-основные свойства соединений ?

### **17.2.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов**

К содержимому пробирки, в которой на гидроксид хрома (III) действовали избытком щелочи, прилить "бромную воду", нагреть на спиртовке. Наблюдать изменение цвета [соединения Cr (III) – зеленого цвета, соединения Cr (VI) – желтого или оранжевого]. Составить уравнение реакции, сделать вывод о роли соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях.

По отношению к каким из предложенных растворов веществ хромовая смесь (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) может проявить свое окисляющее действие ? Провести не менее двух-трех химических реакций. Составить их уравнения.

Подтвердить закономерности влияния степени окисления, проявляемой элементом в соединениях, на окислительно-восстановительные свой-

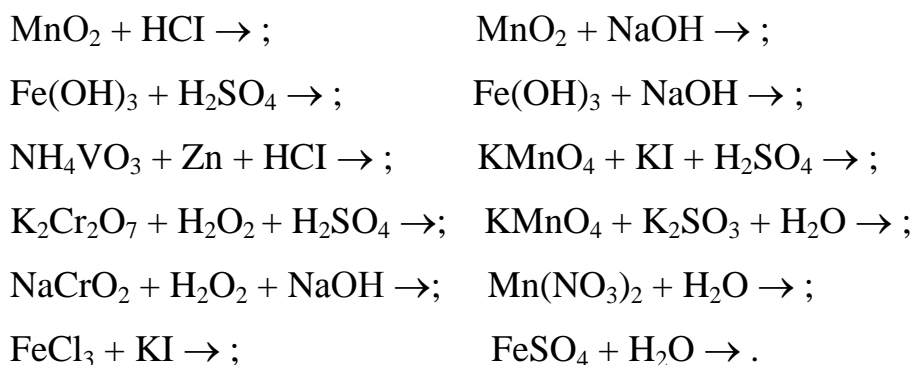
ства их на примере раствора перманганата калия в различных средах и раствора сульфата марганца(II) с висмутатом натрия в азотнокислой среде.

### ***17.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту

### ***17.4. Упражнения для самостоятельной работы***

Дописать и уравнивать:



## **18. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17\***

### **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

***Цель работы:*** ознакомиться со свойствами важнейших полупроводниковых материалов кремния, германия, сурьмы и их соединений.

#### ***18.1. Краткие теоретические сведения [2, с.356-368]***

Полупроводниками называются простые вещества или соединения с электропроводностью в пределах  $10^{-2} - 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , занимающие промежуточное положение между металлами и изоляторами.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, но наиболее отчетливо они выражены у веществ с ковалентными связями малой энергии. Из простых веществ полупроводниковые свойства проявляют бор кристаллический, углерод (алмаз), кремний, германий, олово, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур и иод. Из сложных веществ особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку, а также смесь оксидов меди (I) и (II), арсенид галлия, антимонид индия, фосфид галлия и др.

Для производства полупроводниковых приборов главным образом применяются кремний и германий.

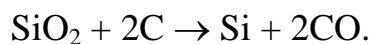
Основные константы и физические свойства кремния, германия, сурьмы сведены в табл.9.

Таблица 9

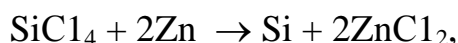
Физические константы	Si	Ge	Sb серая
Заряд ядра	+ 14	+ 32	+ 51
Атомная масса	28,086	72,59	121,75
Валентные электроны	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^3$
Атомный радиус, нм:			
механический	0,134	0,139	0,161
ковалентный	0,117	0,122	0,136
Энергия ионизации $\text{Э}^\circ \text{ — } \text{Э}^+$ , кДж/моль (эВ/атом)	786(8,15)	760(7,9)	816(8,64)
Ширина запрещенной зоны $\Delta E_{\text{эВ}}$	1,12	0,78	0,12
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	2,33	5,32	6,68
Температура плавления, °С	1415	937	630,5
Температура кипения, °С	2480	2852	1635
Твердость (по алмазу)	7	6	-
$S^\circ_{298}$ , Дж/(К·моль)	18,8	31,3	45,69
Содержание в земной коре, мас. доли, %	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Кремний относится к неметаллам, а германий и сурьма – к металлам со слабо выраженными металлическими свойствами. В химических соединениях Si и Ge проявляют степени окисления +2, +4, -4, а Sb – +3, +5, -3.

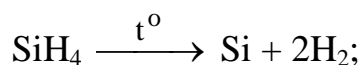
**Получение и применение кремния.** Технический кремний (95-98 %) получают в электропечах восстановлением  $\text{SiO}_2$  коксом:



В лабораторных условиях в качестве восстановителя применяют магний. Образовавшийся коричневый порошок аморфного кремния можно перекристаллизацией из металлических расплавов Zn, Al и др. перевести в кристаллическое состояние. Кремний особой чистоты, необходимый для полупроводниковой техники, получают восстановлением  $\text{SiCl}_4$  парами цинка при высокой температуре:



а также термическим разложением его водородных соединений или тетраиодида кремния:

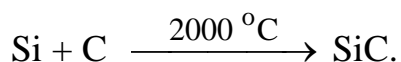
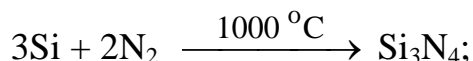
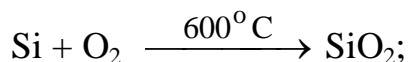
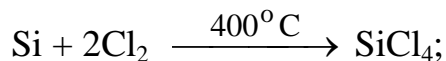


Дополнительно кремний очищают зонной плавкой.

Имеющие металлический вид темно-серые монокристаллы кремния с соответствующими добавками служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока, фотоэлементов и т.п.). Из кремниевых фотоэлементов (преобразователи световой энергии в электрическую), в частности, построены солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на космических аппаратах. Монокристаллы кремния служат матрицей для изготовления интегральных схем в микроэлектронике.

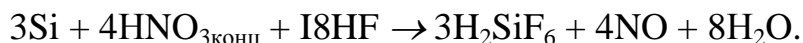
Кроме полупроводниковой техники, кремний широко применяется в металлургии для раскисления сталей и придания им повышенной коррозионной стойкости.

**Химические свойства кремния.** Кристаллический кремний инертен, более активен аморфный кремний. С простыми веществами (кроме фтора) кремний взаимодействует лишь при нагревании, проявляя чаще всего восстановительные свойства:



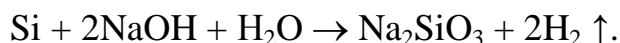
Нитрид кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется в качестве химически стойкого и огнеупорного материала (температура возгорания =  $1900^\circ\text{C}$ ), при получении коррозионно-стойких и тугоплавких сплавов, в качестве высокотемпературного полупроводника. Карбид кремния  $\text{SiC}$  (карборунд) широко применяется как абразивный и огнеупорный материал (температура плавления  $2830^\circ\text{C}$ ). В чистом виде алмазоподобный  $\text{SiC}$  – диэлектрик, но с примесями становится полупроводником и поэтому его кристаллы используются в радиотехнике.

В кислородсодержащих кислотах-окислителях кремний пассивируется и растворяется лишь в смеси плавиковой и азотной кислот:



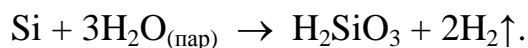
В этой реакции  $\text{HNO}_3$  играет роль окислителя, а  $\text{HF}$  – комплексообразующей среды.

Кремний энергично растворяется в щелочах с выделением водорода:

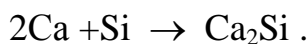


Концентрированный раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , называемый жидким (или растворимым) стеклом, применяется в производстве негорючих тканей, для пропитки древесины, в качестве клея и т.д. С водой в обыч-

ных условиях кремний не реагирует, но при высоких температурах протекает следующая реакция:

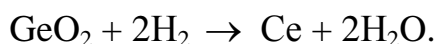


Окислительная активность кремния проявляется лишь по отношению к некоторым активным металлам, например:



Силицид кальция является полупроводником.

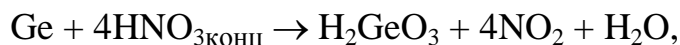
**Получение и применение германия.** Германий – рассеянный элемент. Образование рудных месторождений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Поэтому германий извлекают из побочных продуктов переработки руд цветных металлов, а также выделяют из золы, полученной от сжигания некоторых видов угля, из отходов коксохимического производства. Рядом последовательных операций соединения германия переводят в  $\text{GeO}_2$ , который затем восстанавливают водородом или углеродом:



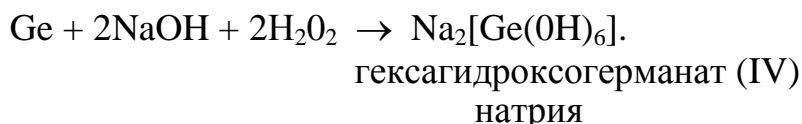
Дополнительно германий очищают зонной плавкой.

Германий – элемент серебристо-белого цвета с желтым оттенком, внешне похож на металл, но имеет алмазоподобную решетку и в основном используется в полупроводниковой технике.

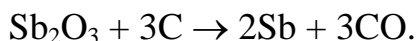
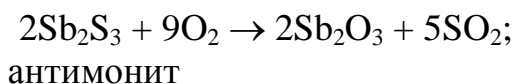
**Химические свойства германия.** При нагревании до 200-250°C германий взаимодействует с большинством неметаллов, кроме азота, образуя соединения Ge, например,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$ . В обычных условиях Ge устойчив по отношению к кислороду воздуха и воде. В ряду напряжений Ge расположен правее водорода и поэтому не взаимодействует с кислотами типа  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ . При окислении  $\text{HNO}_3$  германий переходит в германиевую кислоту  $\text{H}_2\text{GeO}_3(\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , а с  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$  образует  $\text{GeO}_2$ :



В щелочах германий растворяется лишь в присутствии окислителей, например  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

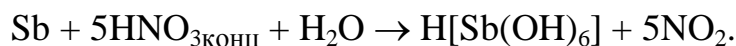


**Получение и применение сурьмы.** Сурьма получается обычно путем обжига сульфидных руд с последующим восстановлением оксида углем:



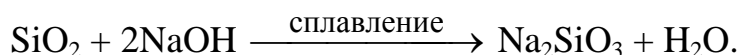
Известны две модификации сурьмы: неустойчивая неметаллическая, так называемая желтая сурьма, и устойчивая в обычных условиях серая сурьма, имеющая металлический вид, электрическую проводимость. Хрупкая сурьма образует сплавы с большинством металлов. При сплавлении сурьмы с галлием, индием и галлием, индием и таллием получаются стибиды переменного состава, обладающие полупроводниковыми свойствами.

**Химические свойства сурьмы.** В обычных условиях сурьма на воздухе не окисляется, она покрывается защитной пленкой. При нагревании взаимодействует с неметаллами, образуя соединения  $\text{Sb}^{+3}$  или  $\text{Sb}^{+5}$  в зависимости от стехиометрии реагирующих веществ. Известны оксиды, сульфиды и хлориды сурьмы со степенями окисления +3, +5. Сурьма растворяется лишь в кислотах, анион которых является окислителем:



**Химические свойства основных соединений Si, Ge, Sb.** Оксиды элементов Si, Ge, Sb разнообразны по свойствам.

1)  $\text{SiO}$  – безразличный,  $\text{SiO}_2$  – кислотный, соответствует слабой кремниевой кислоте  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . В воде в обычных условиях  $\text{SiO}_2$  не растворяется, но, начиная со  $150^\circ\text{C}$ , его растворимость возрастает, достигая 0,25 % при  $500^\circ\text{C}$ . При сплавлении со щелочами  $\text{SiO}_2$  образует соли кремниевой кислоты – силикаты:







## **18.2. Экспериментальная часть**

### **18.2.1. Приборы и реактивы**

Аппарат Киппа для получения  $\text{CO}_2$ , фарфоровые тигли (2 шт.), спиртовка, микрошпатель, фарфоровая ступка; порошки магния, силикагеля  $\text{SiO}_2$ , смеси  $\text{GeO}_2$  с сажей или с порошком графита, лента магния; концентрированные  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , насыщенные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , 2н растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$  и спиртовый раствор фенолфталеина.

### **18.2.2. Восстановление диоксида кремния металлами**

Смешать на бумаге 3-5 микрошпателей порошка магния с 2-3 микрошпателями растертого в порошок силикагеля. Тщательно перемешать смесь стеклянной палочкой и пересыпать в небольшой фарфоровый тигель. Слегка нагреть тигель горелкой, затем горелку отставить и поджечь предварительно вставленную в смесь ленту магния (2-3 см). Через 2-3 мин наблюдается разогревание смеси до красного каления, которым сопровождается образование силицида металла. Написать уравнение реакции восстановления  $\text{SiO}_2$  магнием и взаимодействие полученного кремния с избытком магния до образования соответствующего силицида  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Остывший силицид извлечь, разбить в ступке ударами пестика и использовать в следующем опыте.

### **18.2.3. Получение силана и изучение его свойств**

В тигель с 2-3 мл соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) бросить 5-6 кусочков сплава, полученного в предыдущем опыте и содержащего силицид магния, непрореагировавшие  $\text{Si}$  и  $\text{Mg}$ . Отметить выделение смеси газообразных силанов (общая формула  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) и их самовоспламенение; написать урав-

нения реакций получения простейшего силана  $\text{SiH}_4$  при взаимодействии силицида магния с соляной кислотой и его горения.

Опыты проводить только в вытяжном шкафу при работающей вытяжной вентиляции !

#### ***18.2.4. Получение золя и геля кремниевой кислоты***

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ) прибавить 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный прозрачный раствор представляет собой так называемый золь кремниевой кислоты – ее коллоидный раствор. Написать уравнение реакции получения кремниевой кислоты. Полученный золь нагреть на маленьком пламени горелки. Наблюдать образование геля. Как называется этот процесс ? Опрокинуть пробирку вверх дном (над фарфоровой чашкой). Почему коллоид не выливается из пробирки ?

#### ***18.2.5. Исследование кислотных свойств кремниевой кислоты***

В пробирку с 5-6 каплями раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  добавить столько же дистиллированной воды и 1-2 капли раствора фенолфталеина. Основываясь на наблюдениях, ответить на следующие вопросы. Силикаты металлов подвергаются гидролизу ? Если нет – почему ? Если да – то как ? Написать в ионной и молекулярной формах уравнения реакции гидролиза. Какой вывод о силе кремниевой кислоты можно сделать на основе этого опыта ?

#### ***18.2.6. Получение германия***

Смешать в фарфоровой ступке равные объемы порошка диоксида германия и сажи. Поместить два микрошпателя полученной смеси в пробирку и нагревать на пламени горелки. Через некоторое время на стенках пробирки появляется коричневый налет свободного германия. Написать уравнение реакции восстановления диоксида германия углеродом.

### ***18.2.7. Взаимодействие сурьмы с концентрированными серной и азотной кислотами***

В две пробирки внести по 1-2 кусочка сурьмы и добавить в одну 2-3 капли концентрированной серной кислоты, в другую – 5-6 капель концентрированной азотной кислоты. Нагреть пробирки на маленьком пламени горелки. Отметить выделение газа в обеих пробирках, растворение сурьмы в пробирке с серной кислотой и выделение осадка в пробирке с азотной кислотой. Какие газы выделяются при взаимодействии сурьмы с кислотами ? Написать уравнения реакций взаимодействия сурьмы и серной кислоты с получением сульфата сурьмы  $Sb_2(SO_4)_3$  и окисления сурьмы азотной кислотой до гидратированного оксида сурьмы (V). Полученный при последней реакции осадок имеет состав  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ . Наиболее важная из сурьмяных кислот –  $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ , координационная формула которой  $H[Sb(OH)_6]$ .

### ***18.2.8. Гидролиз трихлорида сурьмы***

К 3-5 каплям насыщенного раствора трихлорида сурьмы прибавить, встряхивая, по каплям дистиллированную воду до появления осадка хлороксида сурьмы  $SbOCl$ . Написать уравнения реакций гидролиза трихлорида сурьмы по первой и второй ступеням, а также реакции разложения  $Sb(OH)_2Cl$ .

### ***18.2.9. Получение гидроксида сурьмы(III) и исследование его свойств***

В две пробирки внести по 3-4 капли насыщенного раствора трихлорида сурьмы и в каждую прибавить по 3-5 капель 2 н раствора едкой щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка. В одну из пробирок прибавить несколько капель 2 н раствора  $HCl$ , в другую – 2 н раствора щелочи до растворения осадка. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций. Назвать полученные вещества и сделать вывод о химическом характере гидроксида сурьмы (III).

### **18.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **18.4. Вопросы и упражнения для самостоятельной работы**

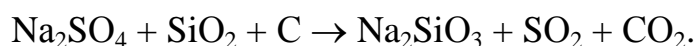
1. Перечислить элементы, простые вещества которых проявляют полупроводниковые свойства.
2. Что такое полупроводники p- и n-типа ?
3. Примеси атомов каких элементов в германии приводят к образованию полупроводников p- и n-типа ?
4. Перечислить факторы, влияющие на электропроводность полупроводниковых материалов.
5. Как распределить валентные электроны по орбиталям в атомах Si , Ge, Sb в основном и возбужденном состояниях ?
6. Какой из элементов Si или Ge более электроотрицателен ? Ответ мотивировать.
7. Написать уравнения реакций, характеризующих свойства оксида кремния (IV).
8. При сплавлении 150 г известняка с песком получилось 150 г силиката кальция. Какой процент примеси находится в известняке ?  
Ответ: 13,8 %.
9. При взаимодействии кремния с едким натром в присутствии воды образуется силикат натрия и водород. Написать уравнения реакции и определить, какой объем водорода (н.у.) выделится, если в реакцию вступают 60 кг кремния, содержащего 6,7 % примеси.

Ответ: 89,6 м<sup>3</sup>.

10. Состав хрусталя выражается формулой  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{PbO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Сколько потребуется кальцинированной соды, содержащей 10 % примесей, для производства 109,1 кг хрусталя ?

Ответ: 11,8 кг.

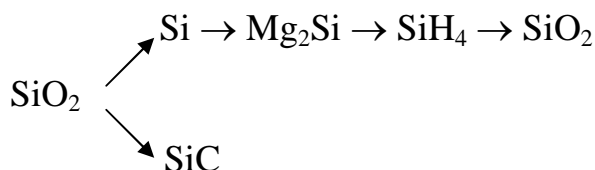
11. Ниже приведено уравнение реакции, протекающей при изготовлении стекла из сульфата натрия (мирабилита). Из уравнения видно, в чем сущность замены соды в производстве. Разобрать эту реакцию в свете окислительно-восстановительного процесса и расставить коэффициенты:



12. Рассчитать, каким количеством мирабилита  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  можно заменить 1 т кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в производстве стекла.

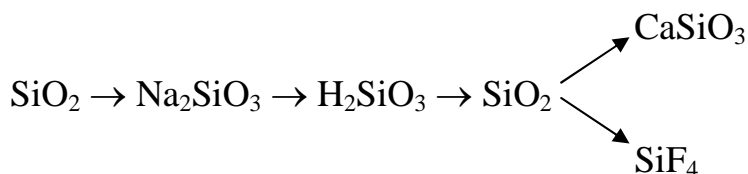
Ответ: 3,04 т.

13. Написать уравнения реакций (в молекулярной и ионной формах), при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций, назвать полученные продукты.

14. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Указать условия протекания реакций.

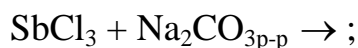
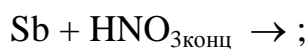
15. С какими из перечисленных кислот германий энергично взаимодействует:

а)  $\text{HCl}$ ; б)  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{разб}}$ ; в)  $\text{HNO}_{3\text{разб}}$ ; г)  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$  ?

Привести уравнения реакций.

16. Какого состава оксид образуется при прокаливании в кислороде германия: а)  $\text{GeO}$ ; б)  $\text{Ge}_2\text{O}_3$ ; в)  $\text{GeO}_2$  ?

17. Написать продукты и подобрать коэффициенты для следующих уравнений реакций:



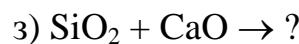
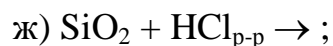
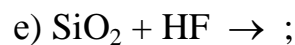
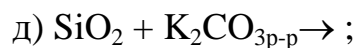
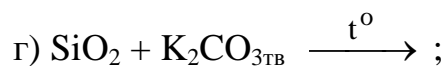
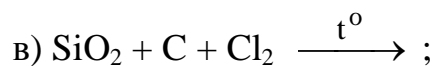
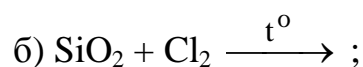
18. Какое окислительное число (+2 или +4) более характерно для германия ? В соответствии с этим написать реакции взаимодействия германия с окислителями:

а) кислородом; б) хлором.

19. Какие из перечисленных веществ следует добавить к раствору  $\text{SbCl}_3$ , чтобы: а) усилить гидролиз; б) уменьшить гидролиз:

1)  $\text{HCl}$ , 2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4)  $\text{NaCl}$  ?

20. Какие реакции можно использовать, чтобы перевести  $\text{SiO}_2$  в растворимое состояние:



21. При добавлении нитрата аммония к раствору силиката натрия выпадает гель кремниевой кислоты. Написать в молекулярной и ионной формах уравнения реакции. Как характеризует этот процесс кремниевую кислоту ?

## 19. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 18\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** рассмотреть важнейшие химические свойства легких металлов, применяемых в технике в качестве конструкционных.

#### 19.1. Краткие теоретические сведения

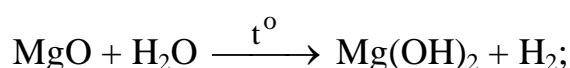
К легким конструкционным металлам относятся магний, бериллий, алюминий, титан и сплавы на их основе, плотность которых меньше  $5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Физические константы металлов помещены в табл.10.

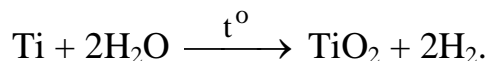
Таблица 10

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ} \text{Me} \text{Me}^{+n}$	$R_{\text{ат}}, \text{нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{кг/м}^3$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{К}$	В природе, мас.%
4	Be	$\dots 2s^2$	+2	899	-1,7	0,112	1,848	1557	$2 \cdot 10^{-4}$
12	Mg	$\dots 3s^2$	+2	737	-2,32	0,128	1,738	924	2,09
13	Al	$\dots 3s^2 3p^1$	+3	577	-1,67	0,143	2,702	933	8,13
22	Ti	$\dots 3d^2 4s^2$	+2,+3,+4	658	$-1,75(\text{Ti}^{+2}),$ $-1,21(\text{Ti}^{+3})$	0,146	4,500	1953	0,6

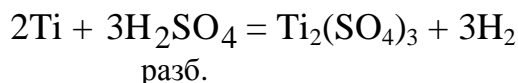
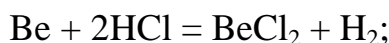
Общим химическим свойством данных металлов является их взаимодействие с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида, обуславливающей химическую инертность металлов при обычных условиях. При повышенной температуре эти металлы проявляют большое сродство к сере, азоту, фосфору, углероду. Эти свойства широко используются в металлургических процессах для улучшения качества сплавов.

С водой данные металлы реагируют только при нарушении целостности защитного слоя оксида и при нагревании:



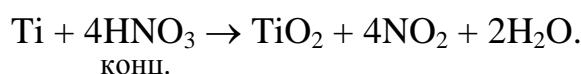
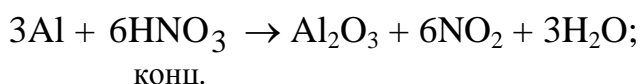


С кислотами типа соляной и разбавленной серной металлы реагируют с выделением водорода:

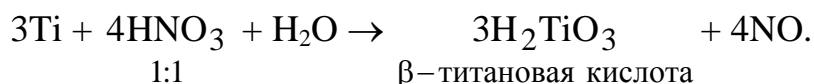
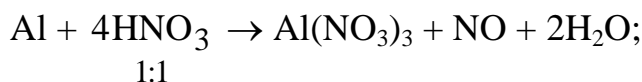


(Титан окисляется до степени окисления +3).

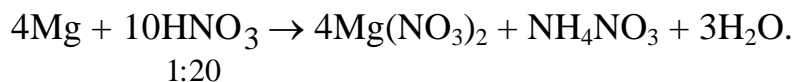
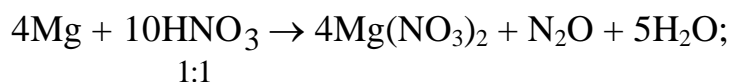
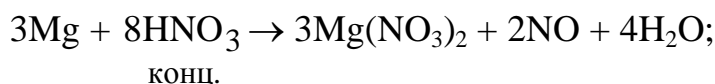
В кислотах – окислителях алюминий и титан пассивируются:



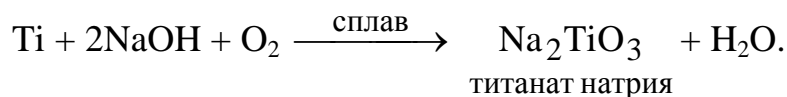
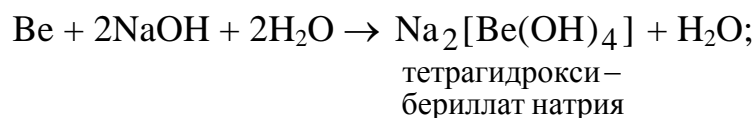
Реакция заметно идет лишь при среднем разбавлении кислот:



Магний и бериллий реагируют с данными кислотами как активные металлы:

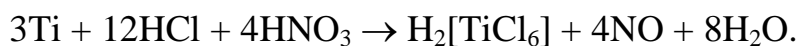


Все металлы, кроме магния, реагируют с водными растворами щелочей:

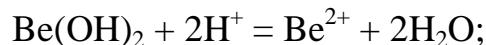




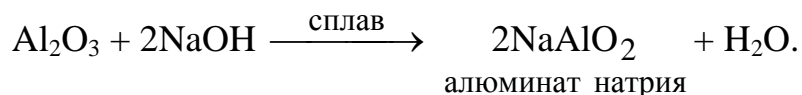
Лучшим растворителем для титана является «царская водка»:



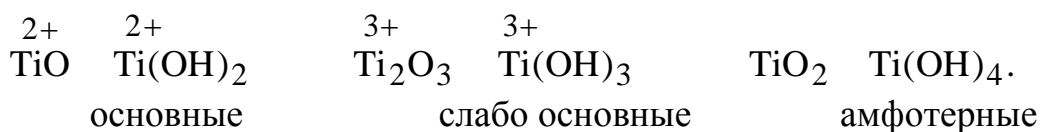
Соединения MgO и Mg(OH)<sub>2</sub> носят основной характер. Оксид магния частично растворяется в воде. Гидроксид магния слабо диссоциирует в растворе. Be(OH)<sub>2</sub> и Al(OH)<sub>3</sub> практически нерастворимы в воде, но растворяются одинаково хорошо как в кислотах, так и в щелочах, проявляя амфотерные свойства:



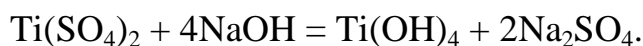
Оксиды этих металлов взаимодействуют со щелочами только при сплавлении:



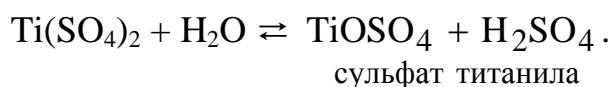
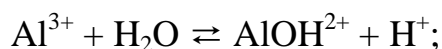
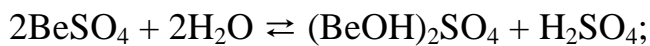
Характер и свойства оксидов и гидроксидов титана зависят от проявляемой им степени окисления:



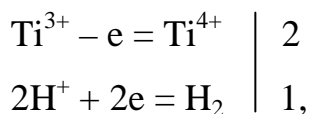
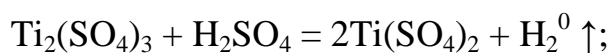
Получают все эти нерастворимые в воде основания реакцией обмена соли со щелочью:



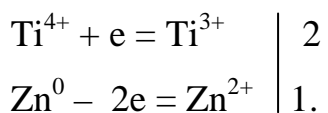
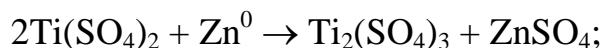
Соли всех четырех металлов подвержены гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



Соли титана в низших степенях окисления могут быть восстановителями:



а в максимальной степени окисления – слабыми окислителями:



Ионы остальных металлов могут проявлять свою окислительную функцию только под действием электрического тока в процессе их получения из руд (катодное восстановление из расплава).

## ***19.2. Экспериментальная часть***

### ***19.2.1. Приборы и реактивы***

Растворы солей:  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  или  $\text{TiCl}_4$ . Кристаллы солей:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BeSO}_4$ . Растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2н или 40%-ный). Растворы кислот:  $\text{HCl}$  (2н),  $\text{HNO}_3$ (конц.). Индикатор – раствор лакмуса. Металлы:  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  (гранулы),  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$  (образцы сплавов).

### ***19.2.2. Действие кислот и щелочей на алюминий***

Поместить в три пробирки по 2 гранулы алюминия и добавить в одну из них 40%-й раствор  $\text{NaOH}$ , во вторую – разбавленную  $\text{HCl}$ , в третью – концентрированную  $\text{HNO}_3$ . Пробирки с растворами нагреть под тягой. Наблюдать, в каком случае реакция идет, а в каком – нет. Объяснить механизм реакции алюминия со щелочью. Написать уравнения реакций.

### ***19.2.3. Получение и свойства гидроксидов бериллия, магния, алюминия и титана (IV)***

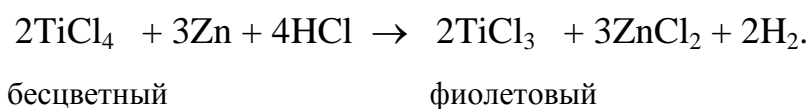
В четыре пробирки налить по 5-7 капель растворов солей  $\text{BeSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . В каждую добавить по несколько капель 2н раствора щелочи до выпадения осадков. Затем разлить отдельно каждый из образовавшихся гидроксидов в две пробирки. В одну добавить концентрированный раствор сильной кислоты, в другую – 40%-й раствор щелочи. Наблюдать, в каких случаях осадок растворился в обеих пробирках. Сделать вывод о характере каждого из четырех гидроксидов. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### ***19.2.4. Гидролиз солей легких конструкционных металлов***

В пять пробирок налить по 2 мл дистиллированной воды и добавить в каждую по 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса. В четыре из них внести по 2-3 кристаллика соли бериллия, магния, алюминия, титана (или влить концентрированные растворы). Пятая пробирка служит для сравнения окрасок. Пробирку с солью титана (IV) прокипятить. Как изменилась окраска лакмуса в каждой из пробирок? Написать молекулярное и ионное уравнения реакций гидролиза солей.

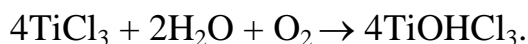
### ***19.2.5. Окислительно-восстановительные свойства соединений титана (III) и (IV)***

В пробирку с раствором  $\text{TiCl}_4$  в концентрированной  $\text{HCl}$  внести кусочек цинка и наблюдать появление через некоторое время фиолетовой окраски, свойственной ионам  $\text{Ti}^{3+}$ . Происходит реакция:



Определить, какие элементы изменили степень окисления, уравнивать схему реакции. Какова роль соединения  $\text{Ti(IV)}$  в данном процессе?

Фиолетовый раствор  $\text{TiCl}_3$  перелить в другую пробирку и наблюдать его постепенное обесцвечивание вследствие реакции:



Уравнять, объяснить функцию соединения  $\text{Ti(III)}$ .

### ***19.3. Содержание отчета***

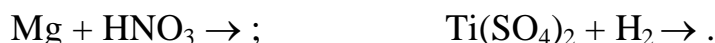
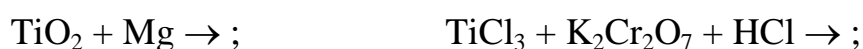
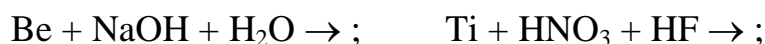
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***19.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить схему электролиза расплавов  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каково практическое значение этих процессов ?

2. Описать способы получения ферротитана, чистого титана и титана высокой степени чистоты. Где применяется этот металл и другие легкие конструкционные металлы ?

3. Составить уравнения следующих реакций:



1:20

4. Сколько алюминия получится при электролизе 1 т глинозема, содержащего 94,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ? Какова продолжительность электролиза при силе тока в 30000 А?

## 20. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 19\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМА И МАРГАНЦА

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами хрома, марганца и их важнейших соединений.

#### 20.1. Краткие теоретические сведения

К тяжелым конструкционным металлам относятся хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк и другие металлы и сплавы на их основе, плотность которых больше  $5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Рассмотрим свойства хрома и марганца. Физические константы помещены в табл.11.

Таблица 11

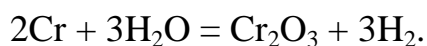
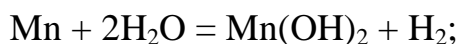
№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^0_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	В природе, мас. %
24	Cr	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	+2,+3,+6	652	-0,91	0,127	7,20	2123	$6 \cdot 10^{-3}$
25	Mn	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	+2,+3, +4,+6,+7	717	-1,17	0,13	7,21	1520	$8 \cdot 10^{-2}$

При обычной температуре эти металлы взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием защитной пленки оксида. При повышенной температуре марганец обладает большим сродством к кислороду. Он используется при плавке стали как «раскислитель», т.е. для удаления из нее кислорода. Хром при нагревании окисляется медленнее, но в виде порошка горит в кислороде, образуя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В расплаве эти металлы проявляют сродство к сере, азоту, углероду. При повышении температуры марганец реагирует с галогенами, хром реагирует с фтором, хромом, бромом и иодом на холоде.

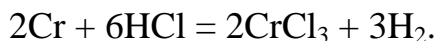
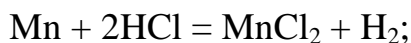
Марганец и хром образуют с кислородом ряд оксидов:

Mn, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	(MnO <sub>3</sub> )Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
основные оксиды	амфотерные оксиды	кислотные оксиды

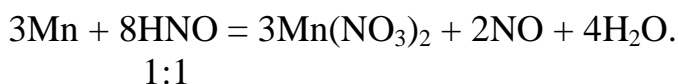
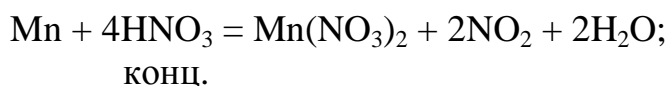
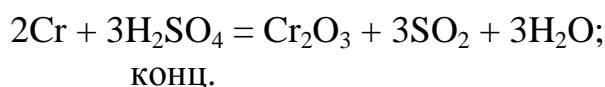
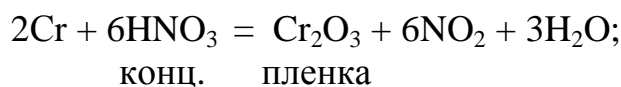
Порошкообразные металлы при нагревании реагируют с водой:



С кислотами типа соляной и разбавленной серной (1:1, 2н р-р) металлы реагируют, вытесняя водород:

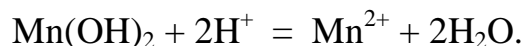
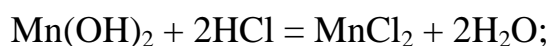


В кислотах, анионы которых являются окислителями, ( $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$  и  $\text{HNO}_3$ ) хром пассивируется, а марганец растворяется, образуя ионы  $\text{Mn}^{2+}$ :

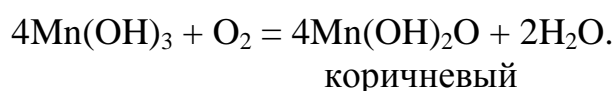
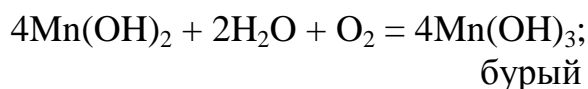


С водными растворами щелочей металлы не реагируют.

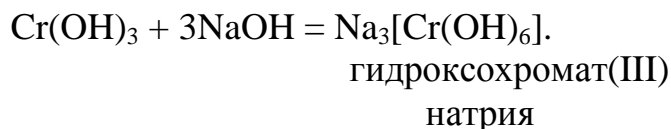
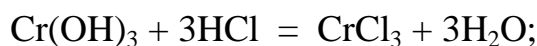
Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  практически нерастворимы в воде, но растворимы в кислотах:



На воздухе  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  постепенно бурет вследствие окисления кислородом:



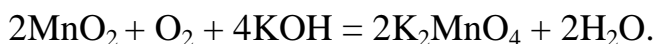
Гидроксид хрома (III) проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах и щелочах:



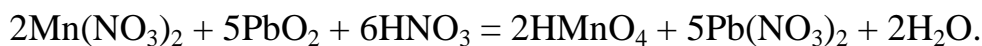
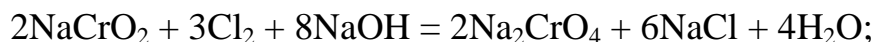
Гидроксид марганца (IV)  $\text{Mn}(\text{OH})_4$  – амфотерный гидроксид, дающий два типа солей:  $\text{MnCl}_4$  (неустойчивый),  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$  (более устойчивый) и манганиты – соли марганцоватистой кислоты  $\text{H}_4\text{MnO}_4$ . Манганиты получают при сплавлении  $\text{MnO}_2$  с основными оксидами:



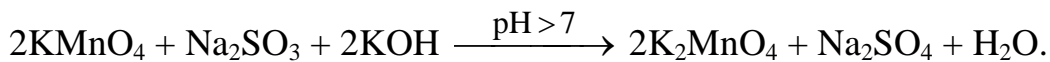
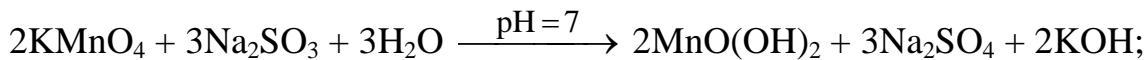
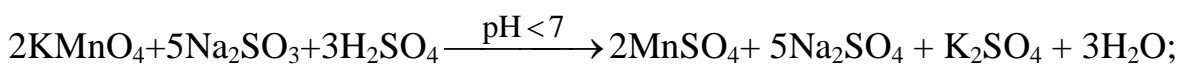
Соли марганцоватой кислоты  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  образуются при сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами в присутствии окислителя (кислорода):



Соли марганца (II) и хрома (III) могут быть восстановителями:



Соли хрома (VI) и марганца (VII) могут быть только окислителями:



Соли марганца (II) и хрома (III) подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями.

Соли хромовой кислоты  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  устойчивы только в щелочной среде, а двуххромовой кислоты  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – только в кислой среде:





#### 20.2.4. Окислительные свойства дихроматов

В три пробирки налить по 5-7 капель раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  и такой же объем раствора серной кислоты  $H_2SO_4$  (1:1). В первую прилить 4-5 капель свежеприготовленного раствора соли железа (II), во вторую – свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$ , в третью – свежеприготовленный раствор нитрита натрия  $NaNO_2$ . Наблюдать во всех пробирках изменение окраски раствора из оранжевой в зеленую. Составить уравнение реакции, имея в виду, что окислитель – дихромат калия, а ионы  $Fe^{2+}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$  – восстановители.

#### 20.2.5. Окисление ионов $Mn^{2+}$ в ионы $MnO_4^-$

Внести в пробирку немного диоксида свинца и добавить туда же несколько капель концентрированной  $HNO_3$  и одну каплю раствора  $MnSO_4$ . Нагреть раствор и наблюдать появление ионов  $MnO_4^-$ .



Уравнять, объяснить роль соединения марганца (II).

#### 20.2.6. Окисление ионами $MnO_4^-$ в кислом, нейтральном и щелочном растворах

Налить в три пробирки по 5-7 капель раствора перманганата калия  $KMnO_4$ . В первую добавить 5-7 капель раствора  $H_2SO_4$  (1:1), во вторую – 5-7 капель дистиллированной воды, в третью – 5-7 капель  $KOH$  (40%).

Во все три пробирки прибавлять по каплям свежеприготовленный раствор сульфита натрия  $Na_2SO_3$  до изменения окраски раствора.

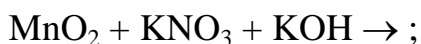
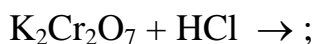
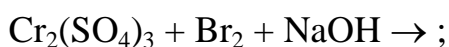
Составить уравнения реакций, имея в виду, что ионы  $SO_3^{2-}$  превращаются в ионы  $SO_4^{2-}$ . Какова роль  $KMnO_4$  ?

### 20.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 20.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы

1. Составить уравнения следующих реакций:



2. На окисление 100 мл раствора  $\text{FeSO}_4$  пошло 20 мл 0,12 н раствора перманганата калия. Вычислить, сколько граммов железа содержалось в растворе.

3. Какой объем хлора (при 17 °С и 745 мм рт.ст.) выделится при взаимодействии соляной кислоты с 1 кг  $\text{MnO}_2$  ?

4. Сколько граммов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и сколько миллилитров 39%-го раствора  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ ) следует взять, чтобы с помощью выделившегося хлора окислить 0,1 моль  $\text{FeCl}_2$  в  $\text{FeCl}_3$  ?

**21. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 20\***  
**ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**  
**ТЯЖЕЛЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Цель работы:** продолжить изучение свойств тяжелых металлов на примере элементов семейства железа, а также подгруппы меди и цинка.

**21.1. Краткие теоретические сведения**

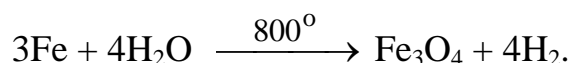
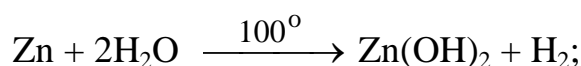
Физические константы металлов помещены в табл.12.

Таблица 12

№ п/п	Символ элемента	Валентные электроны	Степень окисления	I, кДж/моль	$E^{\circ}_{Me Me^{+n}}$	$R_{ат, нм}$	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$T_{пл, К}$	В природе мас. %
26	Fe	$\dots 3d^6 4s^2$	+2,+3,+6	762	-0,44	0,124	7,86	1812	4,0
29	Cu	$\dots 3d^{10} 4s^1$	+1, +2	745	+0,34	0,128	8,96	1356	$10^{-2}$
30	Zn	$\dots 4s^2$	+2	906	-0,76	0,137	7,13	692,4	$10^{-2}$

Общим свойством данных металлов является их инертность по отношению к кислороду при обычных условиях. При повышении температуры металлы сгорают, образуя оксиды:  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$ . При повышении температуры металлы взаимодействуют с хлором, образуя соли:  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $ZnCl_2$ . В расплаве железо проявляет большое сродство к углероду, сере, кремнию, фосфору; медь и цинк – к сере.

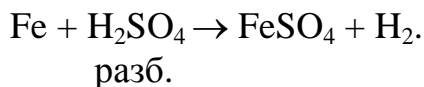
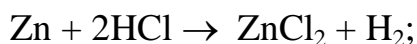
С водой при повышении температуры реагируют только железо и цинк:



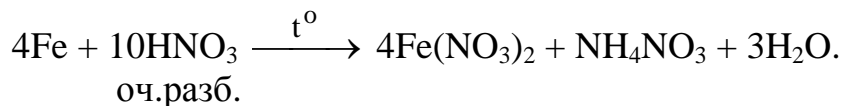
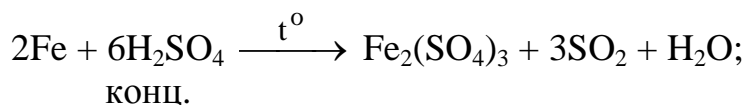
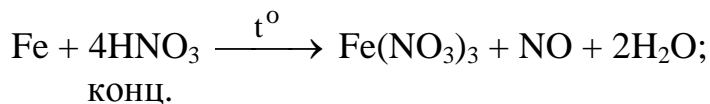
Если в воде содержатся растворенный кислород и диоксид углерода, медь окисляется:



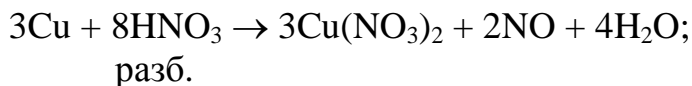
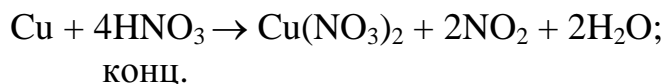
С кислотами типа соляной и разбавленной серной реагируют железо и цинк с выделением водорода:



В  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) железо пассивируется в обычных условиях, но при нагревании растворяется:

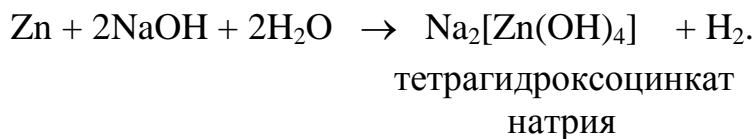


Медь растворяется при обычных условиях в азотной и серной концентрированной кислотах:

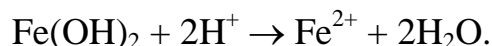
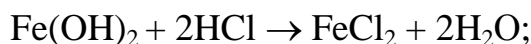


Реагируя с азотной и серной концентрированной кислотой, цинк восстанавливает азотную концентрированную кислоту до  $\text{NO}$ , разбавленную азотную – до  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ион  $\text{SO}_4^{2-}$  может быть восстановлен до  $\text{SO}_2$  (при обычной температуре), до  $\text{S}$  (при слабом нагревании) и до  $\text{H}_2\text{S}$  (при кипячении раствора).

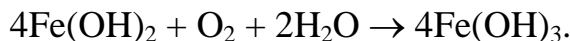
Цинк реагирует с водным раствором щелочи:



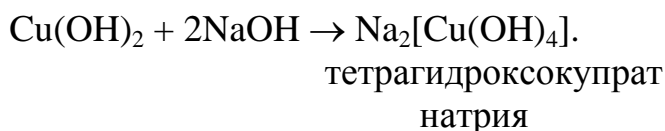
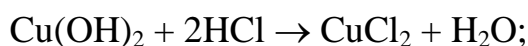
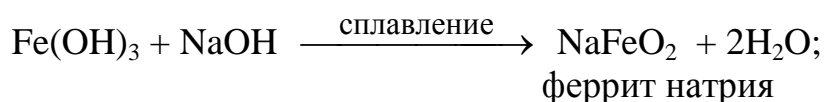
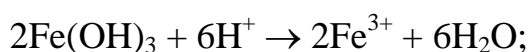
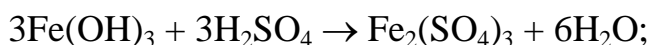
Соединения FeO и Fe(OH)<sub>2</sub> носят основной характер, растворяясь только в кислотах:



Гидроксид железа (II) легко окисляется кислородом воздуха:



Гидроксид железа (III) и гидроксид меди имеют слабо выраженный амфотерный характер:

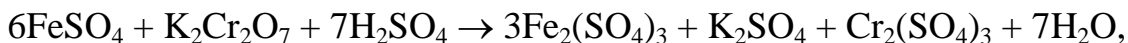


Гидроксид цинка одинаково хорошо растворяется как в кислотах, так и в щелочах.

Соли всех металлов подвергаются гидролизу, как соли, образованные слабыми основаниями:



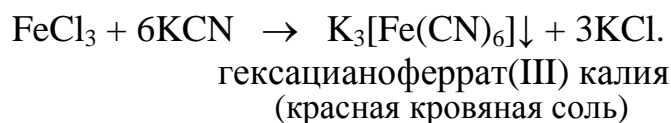
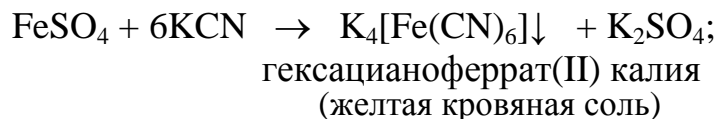
Соли железа и меди в минимальных степенях окисления могут быть восстановителями:



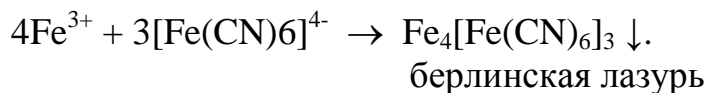
а в максимальных степенях окисления – окислителями:



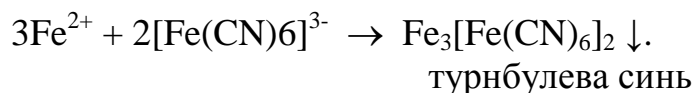
Ионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> образуют устойчивые комплексы в растворах, содержащих избыток цианид-ионов:



Желтая кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{3+}$ :



Красная кровавая соль является реактивом на ион железа  $\text{Fe}^{2+}$ :



Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  образуют устойчивые комплексы в средах с избытком аммиака  $\text{NH}_3$  и цианид-ионов:



## **21.2. Экспериментальная часть**

### **21.2.1. Приборы и реактивы**

Растворы солей:  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ; растворы кислот:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1),  $\text{HCl}$  (1:1),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (2 н); растворы щелочей:  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %); металлы: Fe, образец сплава меди.

### **21.2.2. Действие кислот на железо**

Поместить в 4 пробирки по несколько крупинок железа и добавить в первую разбавленной серной кислоты (1:1), во вторую – разбавленной соляной кислоты (1:1), в третью – разбавленной фосфорной кислоты (2 н), в четвертую – разбавленной азотной кислоты (1:1). В какой из пробирок наблюдается более быстрая реакция? Написать уравнения реакций.

### ***21.2.3. Получение гидроксида железа (II)***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли железа (II) и добавить равный объем раствора щелочи NaOH (2 н). Наблюдать выпадение осадка. Написать уравнение реакций.

### ***21.2.4. Окисление гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III)***

Гидроксид железа (II), полученный в п.21.2.3, слегка нагреть. Изменилась ли окраска в пробирке? Объяснить происшедшие изменения, написать уравнение реакции.

### ***21.2.5. Комплексные соединения железа***

а) Получение берлинской лазури

К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель дистиллированной воды и каплю раствора желтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ .

б) Получение турнбулевой сини

В пробирке растворить несколько кристалликов сульфата железа (II) и добавить 1-2 капли раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Составить уравнения реакций. Проверить, как действует раствор  $K_3[Fe(CN)_6]$  на ионы  $Fe^{3+}$ .

### ***21.2.6. Получение и свойства дигидроксида меди***

Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли меди  $CuSO_4$  и добавить такой же объем раствора щелочи. Нагреть содержимое пробирки. Сделать вывод о термической устойчивости дигидроксида меди. Написать уравнения реакций.

### ***21.2.7. Обнаружение меди в сплавах***

Очистить поверхность металлического образца наждаком, промыть водой, обсушить фильтровальной бумагой и нанести на образец 1 каплю

концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Через минуту нанести на то же место несколько капель водного раствора аммиака. Синяя окраска раствора указывает на присутствие меди в сплавах. Составить уравнения проделанных реакций.

### **21.2.8. Свойства гидроксида цинка**

Налить в пробирку 1-2 мл раствора соли цинка  $\text{ZnSO}_4$  и по каплям добавить раствор  $\text{NaOH}$  (2 н). Полученный осадок гидроксида цинка распределить в две пробирки. В одну из них добавить избыток раствора щелочи  $\text{NaOH}$  (40 %), в другую – избыток раствора кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

### **21.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **21.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

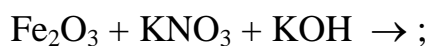
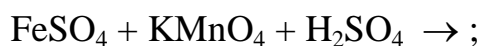
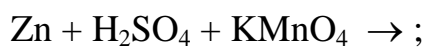
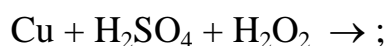
1. Составить схемы электролиза растворов  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  на угольных электродах, электролиз растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$  на медном аноде. Каково практическое значение этих процессов?

2. Вычислить ЭДС и определить направление тока во внешней цепи для гальванических элементов:

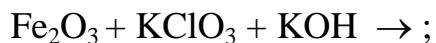
а)  $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4$  (1 моль/л)// $\text{FeSO}_4$  (0,1 моль/л)/ $\text{Fe}$ ;

б)  $\text{Cu}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (1 моль/л)// $\text{AgNO}_3$  (0,1 моль/л)/ $\text{Ag}$ .

3. Составить уравнения следующих реакций:







4. Какое количество технического цинка, содержащего 96 % Zn, и 27 %-го раствора HCl должны прореагировать для получения 1 т 45 %-го раствора хлорида цинка?

5. Какой объем 8 н раствора KOH способен прореагировать с 250 г оксида цинка, содержащего 18,6 % примесей, не растворяющихся в едких щелочах ?

## 22. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 21\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Цель работы:** получить представление о химической устойчивости металлов, используемых в качестве электротехнических материалов.

#### 22.1. Краткие теоретические сведения

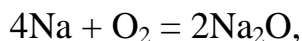
К электротехническим металлам относят медь, серебро, золото, щелочные металлы, алюминий, элементы семейства железа.

Важнейшими свойствами, обуславливающими применение данных металлов в электротехнике, в радиотехнике, в электронике, явились их высокая электропроводность или необычные магнитные свойства. Если принять электропроводность ртути условно за единицу, то электропроводность Ag – 59; Cu – 56,9; Au – 39; Al – 36; Fe – 9,8; Pb – 4,6; Ge – 0,001. Ценными для электротехники являются свойства фотоэлектронной эмиссии, характерные для щелочных металлов, и ферромагнитные свойства Fe, Co, Ni, Cr.

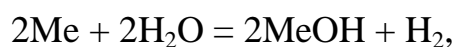
По химическим свойствам данные металлы очень различны: от самых активных и коррозионно-неустойчивых щелочных металлов до химически инертных (благородных и полублагородных) – серебра, золота, меди. Особенности химических свойств Fe, Co, Ni, Cu изложены в разд. 21, Al – в разд. 19.

### 22.1.1. Свойства металлов I группы главной подгруппы

Рассмотрим некоторые химические свойства щелочных металлов. На воздухе металлы хранить нельзя, так как они окисляются с образованием рыхлых оксидов:

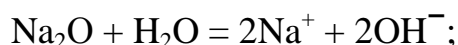


а при нагревании горят с образованием пероксидов:  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ . Энергично взаимодействуют щелочные металлы и с другими неметаллами, образуя соли. Обладая высокими отрицательными электродными потенциалами, они бурно реагируют с водой:

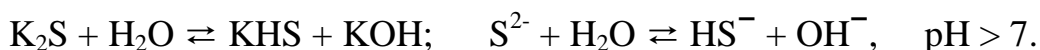


а с кислотами реагируют со взрывом.

Соединения щелочных металлов отличаются большей долей ионной связи, а поэтому оксиды и гидроксиды носят ярко выраженный основной характер (щелочной):

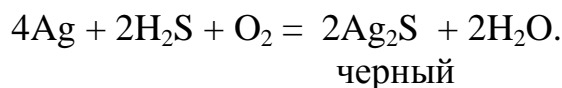


Соли щелочных металлов и слабых кислот подвержены гидролизу:

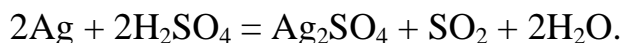


### 22.1.2. Свойства металлов I группы побочной подгруппы

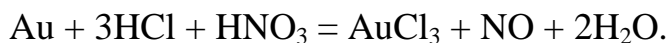
По химическим свойствам стоящие в одной группе со щелочными металлами, но в побочной подгруппе, элементы серебро и золото отличаются высокой устойчивостью на воздухе и в агрессивных средах. Серебро при длительном хранении может потемнеть на воздухе в присутствии сероводорода:



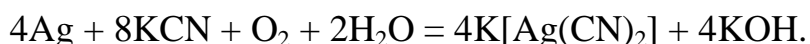
Растворителями серебра могут быть концентрированные азотная и серная кислоты:



Золото хорошо растворяется в «царской водке»:



В горнодобывающей промышленности серебро и золото извлекают из горных пород, где они находятся в виде микровкраплений, используя их способности растворяться в растворе цианида калия (метод Багратиона):



## ***22.2. Экспериментальная часть***

### ***22.2.1. Приборы и реактивы***

Спиртовка, фарфоровый тигель, щипцы тигельные, микрошпатель, натрий металлический, железо, алюминий,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), крахмальный клейстер, сухие соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{HNO}_3$  (конц.),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (конц.),  $\text{HNO}_3$  (1:1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 н),  $\text{HCl}$  (2 н),  $\text{HNO}_3$  (2 н),  $\text{NaOH}$  (2 н),  $\text{KCNS}$  (0,01 н),  $\text{FeCl}_3$  или  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KI}$ , соль Мора, лакмус, 3 %-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

### ***22.2.2. Получение пероксида натрия***

Взять пинцетом маленький кусочек натрия, осушить его фильтровальной бумагой от керосина, поместить в фарфоровый тигель. Тигель взять щипцами и нагреть, дать металлу полностью сгореть. Затем охладить полученное вещество и растворить в тигле в 10 каплях воды. Убедиться в образовании пероксида, для чего добавить в тигель по две капли раствора иодида калия и 2 н серной кислоты и одну каплю раствора крахмального клейстера. Какое вещество окрашивает раствор в синий цвет? Записать уравнения реакций. Как получить оксиды щелочных металлов?

### **22.2.3. Взаимодействие меди с кислотами**

Поместить в пробирку кусочек медной стружки и подействовать на нее 5-6 каплями разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдается ли изменение? Прибавить в пробирку 2-3 капли 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и слегка встряхнуть ее. Почему раствор окрашивается в голубой цвет? Налить в три пробирки по 5-6 капель кислот: конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{HNO}_3$  и разб.  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочки медной стружки. Первую пробирку осторожно нагреть. Что наблюдается в каждой пробирке? Написать уравнения реакций. *Опыт проводить в вытяжном шкафу!*

### **22.2.4. Получение комплексного соединения меди**

Налить в пробирку 5-6 капель раствора  $\text{CuSO}_4$  и по каплям прибавлять концентрированный раствор аммиака. Наблюдать образование и растворение осадка  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  вследствие образования комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Составить уравнения реакций.

### **22.2.5. Взаимодействие железа с кислотами**

Налить в четыре пробирки по 5 капель кислот: 2 н  $\text{HCl}$ , 2 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ), 2 н  $\text{HNO}_3$ . В каждую пробирку внести кусочек железной стружки. Пробирку с концентрированной серной кислотой нагреть. Затем добавить во все растворы по капле 0,01 н раствора роданида калия. В каких пробирках образовались ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ?

Чем объясняется, что при взаимодействии железа с серной кислотой разной концентрации образуются ионы железа различной степени окисления? Записать уравнения реакций растворения железа в различных кислотах.

### ***22.2.6. Взаимодействие алюминия с кислотами и щелочами***

В четыре пробирки положить по кусочку металлического алюминия и добавить по 10-15 капель: в первую – 2 н раствора соляной кислоты, во вторую – 2 н раствора серной кислоты, в третью – концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и в четвертую – 2 н раствора NaOH.

Сравнить активность взаимодействия алюминия с соляной и серной кислотами на холоде. Подогреть пробирки с разбавленными кислотами. По запаху установить, какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с концентрированной серной кислотой на холоде. Осторожно нагреть пробирку. Наблюдать появление мути (выделение свободной серы). Написать уравнения соответствующих реакций.

### ***22.2.7. Гидролиз солей алюминия и натрия***

В пробирку с нейтральным раствором лакмуса (8-10 капель) добавить 1-2 капли раствора соли алюминия. Отметить изменение окраски лакмуса и написать молекулярное и ионное уравнения первой степени гидролиза. Почему гидролиз данной соли не идет до конца? Какие продукты получаются в результате реакции? Как можно уменьшить и усилить гидролиз этой соли?

Налить в три пробирки 6-7 капель дистиллированной воды. В каждую из них добавить такое же количество нейтрального раствора лакмуса. В одну пробирку внести 1 микрошпатель карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, в другую – гидрокарбоната натрия NaHCO<sub>3</sub>. Третью пробирку оставить для сравнения.

Сравнить окраску лакмуса в растворах солей с его окраской в третьей пробирке. Какая среда в растворе карбоната и гидрокарбоната натрия? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций.

### 22.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 22.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Написать электронные формулы атомов лития, цезия, кобальта, алюминия.

2. Написать примеры двух реакций, в которых атом калия является восстановителем. Могут ли атомы щелочных металлов быть окислителями?

3. В результате каких реакций можно получить гидроксид алюминия:

- а) из металлического алюминия;
- б) из корунда?

Написать соответствующие уравнения.

4. Какой из ионов –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  – является более сильным восстановителем? Привести примеры реакций, в которых проявляется это различие.

5. Как получить из металлического железа:

- а) соль железа (II);
- б) соль железа (III) ?

Написать уравнения реакций.

6. Написать молекулярные и ионные уравнения гидролиза солей:  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ .

7. Как перевести соль железа (II) в соль железа (III)? Как осуществить обратный переход?

8. Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты:

- а)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- б)  $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  ;
- в)  $\text{Al} + \text{HNO}_3 \rightarrow$  .

1:1

## 23. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 22\*

### ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

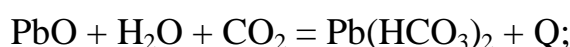
**Цель работы:** ознакомиться с важнейшими типами химических реакций.

#### 23.1. Краткие теоретические сведения

Химические реакции классифицируют по различным признакам.

1. По изменению числа исходных и конечных веществ различают:

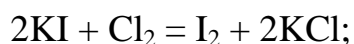
а) реакции соединения, в результате которых из нескольких веществ образуется одно новое вещество:



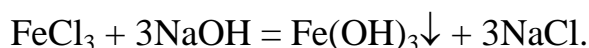
б) реакции разложения, в результате которых из одного вещества образуются несколько новых веществ:



в) реакции замещения, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы в молекулах сложных веществ:



г) реакции обмена, в результате которых молекулы двух веществ обмениваются своими частями:



2. По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делят на:

а) экзотермические – с выделением энергии (+Q);

б) эндотермические – с поглощением энергии (-Q).

3. По признаку обратимости выделяют:

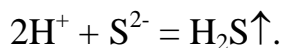
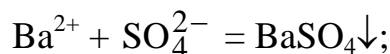
а) обратимые реакции – протекающие в двух взаимно противоположных направлениях:



---

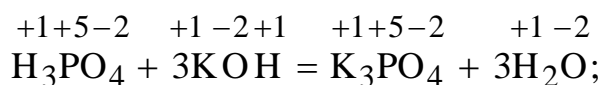
\* Лабораторные работы 22-38 предназначены для студентов металлургических специальностей

б) необратимые реакции – протекающие до полного превращения молекул исходных веществ в молекулы конечных продуктов. Признаки – выпадение осадка, выделение газа, образование слабого электролита:

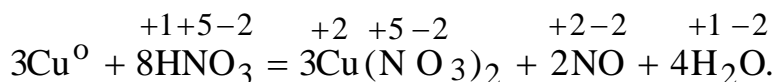


4. По признаку изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, течение реакции происходит:

а) без изменения степени окисления:



б) с изменением степени окисления:



## 23.2. Экспериментальная часть

### 23.2.1. Приборы и реактивы

Технические весы с разновесами, горелка, ступка, штатив с пробирками, пробирка с пробкой и газоотводной трубкой, стеклянная палочка; железо (опилки), железный гвоздь, сера (порошок), малахит, наждачная бумага, известковая вода, растворы  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 23.2.2. Реакция соединения

На технохимических весах взвесить (с точностью до 0,1 г) 4 г серы и 7 г мелких железных опилок. Тщательно перемешать их в ступке. Полученную смесь всыпать в пробирку, укрепить пробирку вертикально в штативе и затем сильно подогреть в одном месте у дна. Как только смесь начнет раскаляться, горелку отставить. Написать уравнение реакции.



### **23.2.3. Реакция разложения**

Положить в пробирку немного зеленого порошка основного карбоната меди. Закрывать пробкой с газоотводной трубкой, укрепить горизонтально в штативе и опустить газоотводную трубку в известковую воду.

Как изменяется цвет порошка, прозрачность раствора известковой воды, какие изменения на стенках пробирки? Написать уравнения химических реакций.

### **23.2.4. Реакция обмена**

Налить в пробирку раствор хлористого бария и прибавить к нему раствор сульфата натрия. По какому признаку можно сделать вывод, что реакция обмена прошла? Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

### **23.2.5. Реакция замещения**

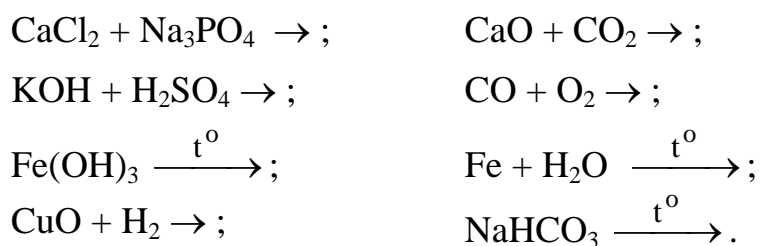
Налить в пробирку раствор медного купороса. Опустить очищенный железный гвоздь. Через некоторое время вынуть гвоздь и наблюдать изменения, происшедшие с ним. Составить уравнение.

## **23.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **23.4. Упражнения для самостоятельной работы**

Дописать уравнения реакций и определить тип реакции:



## 24. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 23\*

### РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

*Цель работы* – получить понятие о растворимости веществ в насыщенных и ненасыщенных растворах.

#### 24.1. Краткие теоретические сведения

Растворимость – это способность веществ растворяться в том или ином растворителе. Мерой растворимости служит концентрация его насыщенного раствора. Растворимость выражают коэффициентом растворимости  $R$ , который показывает число граммов вещества, приходящихся на 100 г растворителя в насыщенном растворе при данной температуре. Например: растворимость поваренной соли при 20 °С составляет:

$$36 \text{ г на } 100 \text{ г воды} \rightarrow R_{\text{NaCl}}^{20^\circ \text{C}} = 36 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}.$$

Различают хорошо растворимые вещества ( $> 10$  г вещества в 100 г растворителя), малорастворимые ( $< 1$  г вещества на 100 г растворителя) и практически нерастворимые ( $< 0,01$  г вещества растворяется в 100 г растворителя). Обычно в полярных растворителях лучше растворяются вещества с ионным и ковалентным полярным типом связи.

Процесс растворения кристаллического вещества в жидком растворителе представляет собой два одновременно протекающих процесса.

I процесс. Разрушение кристаллической решетки. При этом разрушается связь между молекулами (атомами, ионами) в растворяемом веществе, что связано с затратой энергии ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ , т.е. происходит эндотермический процесс).

Энтальпия кристаллической решетки  $\Delta H_{\text{реш}}$  – это изменение энергии системы в результате разделения 1 моля кристаллического вещества на отдельные молекулы или ионы.

В результате первого процесса происходит разрушение кристалла и распределение молекул или ионов между молекулами растворителя.

II процесс. Взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами растворенного вещества. При таком взаимодействии образуются соединения, называемые сольватами, а в случае, когда растворителем является вода, – гидратами.

При гидратации (сольватации) возникают связи между частицами растворенного вещества и растворителя, сопровождающиеся выделением энергии, – экзотермический процесс. Энтальпией гидратации  $\Delta H_h$  называется изменение энтальпии системы в процессе растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве воды при стандартных условиях ( $\Delta H_h < 0$ ).

Энтальпия (теплота) растворения является суммой энтальпии кристаллической решетки и энтальпии гидратации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_h$$

Если  $\Delta H_h$  по абсолютной величине превосходит  $\Delta H_{\text{реш}}$ , то процесс растворения сопровождается выделением тепла ( $\Delta H_{\text{раств}} < 0$ ), а если  $\Delta H_{\text{реш}}$  превосходит  $\Delta H_h$  по абсолютной величине, то процесс растворения эндотермический ( $\Delta H_{\text{раств}} > 0$ ).

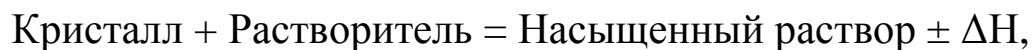
Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы ( $\Delta S_{\text{раств}} > 0$ ), так как в результате равномерного распределения частиц одного вещества в другом увеличивается неупорядоченность системы.

Возможность самопроизвольного протекания процесса растворения можно определить, вычислив изменение изобарного потенциала системы  $\Delta G_{\text{раств}}^0$  по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_{\text{раств}}^0 = \Delta H_{\text{раств}} - T \Delta S_{\text{раств}}$$

Если изменение изобарного потенциала системы отрицательно, то растворение протекает.

Растворимость веществ зависит от температуры. Растворение большинства солей сопровождается поглощением теплоты. Прилагая принцип Ле Шателье к равновесию:



приходим к выводу, что в тех случаях, когда вещество растворяется с поглощением энергии, повышение температуры приводит к увеличению его растворимости. В случае же экзотермического процесса растворимость с ростом температуры понижается.

Зависимость между растворимостью веществ и температурой удобно изображать графически в виде кривых растворимости (рис.9)

Растворимость,  
г на 100 г воды

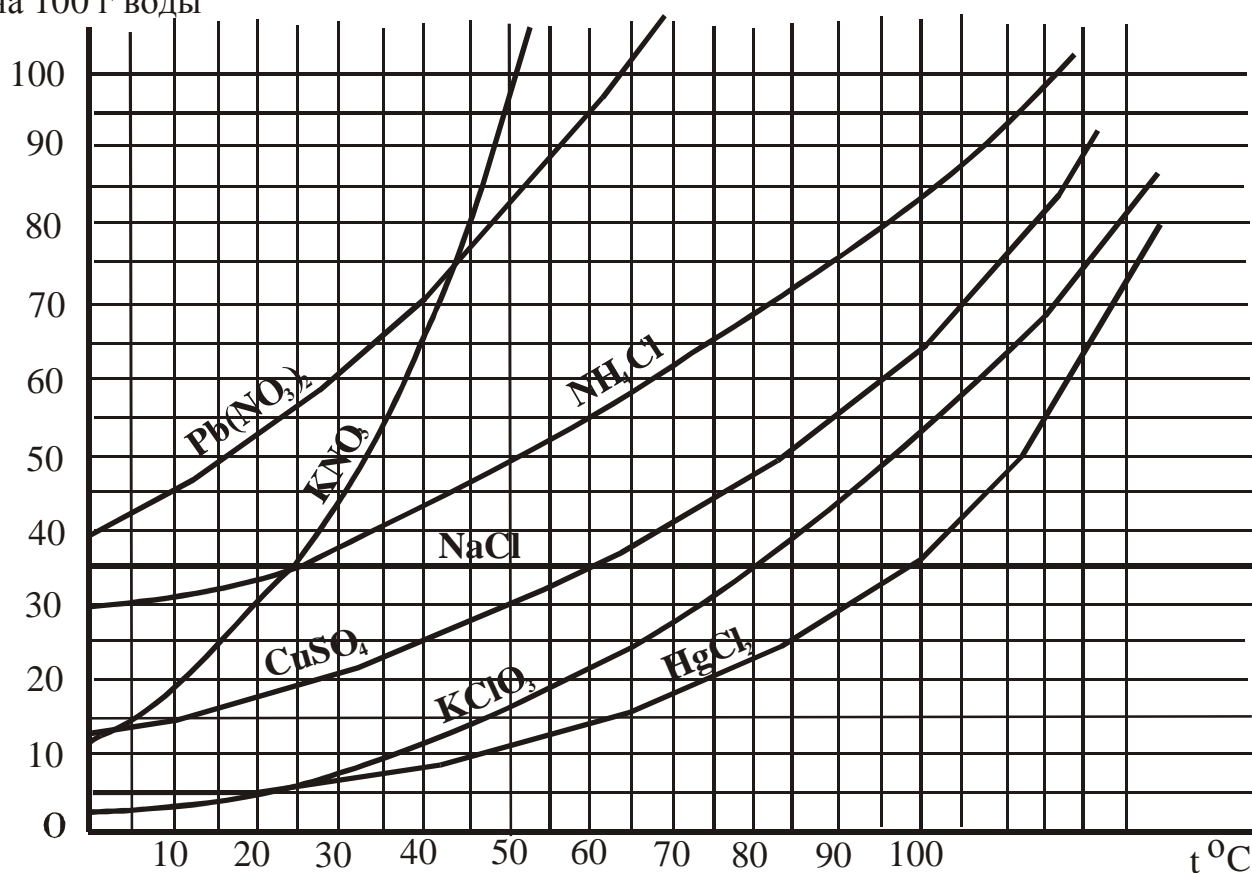


Рис.9. Кривые растворимости различных солей

Так как процесс растворения газа в жидкости сопровождается выделением тепла и уменьшением объема, то согласно принципу Ле Шателье растворимость газа в жидкости увеличивается при повышении давления и при понижении температуры.

Зависимость растворимости газа от давления выражается законом Генри – растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению:

$$X = K P,$$

где  $X$  – растворимость газа, мл в 1 мл жидкого растворителя;

$P$  – давление;

$K$  – коэффициент, характеризующий природу компонентов.

## ***24.2. Экспериментальная часть***

### ***24.2.1. Приборы и реактивы***

Электрические плитки, стаканы емкостью 150 мл, сухие пробирки, вата, порошкообразные  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , пипетки.

### ***24.2.2. Получение пересыщенного раствора***

а) Сухую пробирку до  $1/4$  ее объема наполнить кристаллами тиосульфата натрия, прибавить 1 каплю воды, содержимое пробирки осторожно нагревать до растворения всей соли, опуская пробирку в стакан с горячей водой. На стенках пробирки не должно быть кристалликов соли. Закрыть пробирку ватным тампоном и медленно охладить раствор до комнатной температуры.

б) Открыть пробирку и внести в раствор маленький кристаллик («затравку») той же соли: происходит кристаллизация соли из пересыщенного раствора. Отметить разогревание раствора при кристаллизации («проба рукой»).

### 24.2.3. Проведение аналогичного опыта с ацетатом натрия

(брать 2 капли воды)

Растворы с кристаллами слить в специальную склянку. Почему при выпадении из пересыщенного раствора твердой фазы выделяется тепло? Отметить в журнале сделанные наблюдения.

Построить кривую растворимости  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и определить растворимость при  $37^\circ\text{C}$ , пользуясь следующими данными:

Температура, $^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	60
Растворимость, г на 100 л воды	44,5	52,2	60,8	78,6	88,0	97,6

### 24.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 24.4. Задачи для самостоятельного решения

1. Выразить в процентах концентрацию насыщенного при  $20^\circ\text{C}$  раствора хлорида натрия.
2. В 500 г воды растворено при нагревании 300 г хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Сколько граммов хлорида аммония выделится из раствора при охлаждении его до  $15^\circ\text{C}$ ?
3. Сколько литров воды потребуется для растворения 100 г сулемы  $\text{HgCl}_2$  при  $20^\circ\text{C}$ ?
4. Сколько граммов бертолетовой соли  $\text{KClO}_3$  выкристаллизуется из 70 г насыщенного при  $80^\circ\text{C}$  раствора, если его охладить до  $10^\circ\text{C}$ ?
5. При какой температуре растворимость нитрата свинца  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и растворимость нитрата калия одинаковы?
6. При какой температуре 20 %-й раствор сульфата меди будет насыщенным?

7. Определить, будет ли растворяться NaCl в стандартных условиях, если известно, что  $\Delta H_{\text{реш. NaCl}} = 774$  кДж/моль;

$$\Delta H_{\text{h NaCl}} = -774 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{раств. NaCl}} = 43,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

## 25. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 24\*

### КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

**Цель работы:** составить представление о свойствах коллоидных растворов и способах получения их.

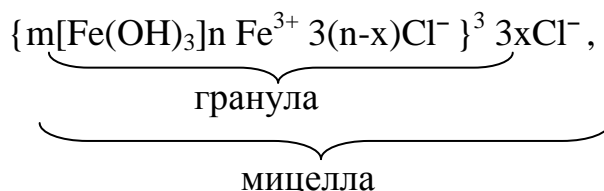
#### 25.1. Краткие теоретические сведения

Растворы представляют собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших частиц вещества, равномерно распределенных в другом веществе. Дисперсные системы отличаются между собой степенью дисперсности, то есть размерами распределенных частиц. В истинных растворах распределенными частицами являются молекулы и ионы растворенного вещества.

Коллоидные растворы представляют собой системы, в которых дисперсная фаза с частицами величиной от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  см взвешена в дисперсионной среде.

По размерам частиц коллоидные растворы занимают среднее положение между грубыми взвесями и истинными растворами. Поэтому их можно получить либо дроблением крупных частиц (дисперсионные методы), либо конденсацией молекул в коллоидные частицы (конденсационные методы). Наименьшее количество коллоидного вещества, способное к самостоятельному существованию и определяющее все основные свойства коллоидной системы, называется мицеллой. В состав мицеллы входят: 1) ядро кристаллической структуры или аморфного строения; 2) двойной электрический

слой из сольватированных (гидратированных) ионов; 3) диффузная часть двойного слоя из противоионов. Ион, входящий в ядро частицы и определяющий его заряд, называется потенциалобразующим. Свободные ионы противоположного знака, окружающие заряженную частицу, называются противоионами. Например, мицеллу гидроксида железа (III) можно представить следующей схемой:



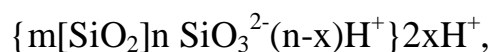
где  $m[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  – ядро мицеллы;

$\text{Fe}^{3+}$  – ионы, прочно адсорбированные на ядре (потенциалоопределяющие ионы);

$3(n-x)\text{Cl}^-$  – часть противоионов, входящих в адсорбционный слой;

$3x\text{Cl}^-$  – ионы, образующие внешний слой.

Мицелла кремниевой кислоты имеет строение:



где  $m \gg n$ .

По отношению коллоидных частиц к окружающей их дисперсионной среде коллоидные растворы делятся на лиофильные (для водных растворов – гидрофильные) и лиофобные (соответственно – гидрофобные). Характерным свойством веществ, образующих лиофильные коллоиды, является их способность поглощать данную жидкость при соприкосновении с ней – способность набухать с образованием геля (студня).

Лиофобные коллоиды получаются из веществ, практически нерастворимых в данной жидкости, и представляют собой мельчайшую взвесь кристалликов вещества.

В коллоидных растворах частицы участвуют в броуновском движении, силы тяжести для них невелики и они могут находиться сколь угодно долго во взвешенном состоянии. Устойчивость, связанная с силой тяжести и размерами частиц, называется седиментационной. Седиментационно



устойчивы все коллоидные растворы, так как размер их частиц очень мал и силы тяжести невелики.

Коагуляция – укрупнение частиц за счет их слипания под влиянием молекулярных сил притяжения. Коагуляция происходит под действием электролитов (иногда неэлектролитов), при изменении температуры, при механическом воздействии, облучении элементарными частицами и т.д. Минимальная концентрация электролита, вызывающая явную и быструю коагуляцию, называется порогом коагуляции (она выражается в миллимолях на литр коллоидного раствора). Коагуляционная способность электролита связана с валентностью ионов (чем выше валентность, тем меньшая концентрация электролита соответствует порогу коагуляции). Коагулирующий ион должен иметь заряд, противоположный заряду частицы.

Коагуляция гидрофобных коллоидных растворов ведет к образованию рыхлого осадка, почти не включающего в себя окружающую жидкость, и обычно является необратимым процессом.

Коагуляция гидрофильных коллоидов приводит к выделению частиц, захватывающих большое количество окружающей жидкости, и образованию студней (гелей). Этот процесс обратим для лиофильных коллоидных растворов.

## ***25.2. Экспериментальная часть***

### ***25.2.1. Приборы и реактивы***

Стакан на 50 мл, стеклянная палочка, пипетка. Растворы: 0,1 н – NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>; насыщен. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; конц. HCl ( $\rho = 1,19$ ).

### ***25.2.2. Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III)***

В стакан емкостью 50 мл налить 20 мл дистиллированной воды и нагреть воду до кипения, после чего нагревание прекратить. В прокипячен-

ную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно внести 30 капель раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагреть и кипятить в течение 1-2 мин. Отметить цвет образовавшегося золя гидроксида железа.

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции гидролиза хлорида железа (III). Написать формулу мицеллы гидроксида железа (III). Каков знак заряда ее гранулы?

### **25.2.3. Коагуляция золя гидроксида железа (III) электролитами**

Налить в 3 пробирки по 1-3 мл полученного в предыдущем опыте гидрозоль железа (III). По каплям прибавить растворы:

- а) в первую пробирку – хлорида натрия 0,1 н;
- б) во вторую – сульфата натрия 0,1 н;
- в) в третью – гидрофосфата натрия 0,1 н.

Считать число капель до появления мути или осадка. Как влияет заряд коагулирующего иона на время, проходящее до начала коагуляции?

### **25.2.4. Взаимная коагуляция зольей**

Налить в пробирку до 2/3 ее объема сероводородной воды и внести в нее одну каплю раствора сульфата меди. Отметить цвет полученного коллоидного раствора сульфида меди. Написать уравнение реакции образования сульфида меди. Составить формулу мицеллы сульфида меди, учитывая, что на поверхности коллоидной частицы адсорбируются ионы  $\text{HS}^-$ , получающиеся в результате диссоциации сероводорода:



Половину полученного коллоидного раствора сульфида меди отлить в другую пробирку и добавить такой же объем коллоидного раствора гидроксида железа (III), полученного в опыте п.25.2.2. Почему произошла коагуляция?

### **25.2.5. Получение геля кремниевой кислоты из золя**

В пробирку с 4-5 каплями концентрированной соляной кислоты (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) внести 1-2 капли насыщенного раствора силиката натрия. Полученный золь кремниевой кислоты нагреть слабым пламенем горелки до перехода в гель. Какое значение имеет нагревание? Коагуляция каких коллоидов приводит к образованию гелей?

### **25.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### **25.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. Какими способами можно отличить коллоидный раствор от истинного?
2. Коллоидный раствор иодида серебра был получен добавлением 1 мл 0,001 н раствора иодида калия к 1,2 мл раствора нитрата серебра той же концентрации. Написать уравнение реакции образования иодида серебра и формулу его мицеллы. Какие ионы будет адсорбировать коллоидная частица иодида серебра в том случае, если при получении коллоидного раствора в избытке окажется иодид калия?
3. Составить формулу мицеллы сульфида кадмия, полученной в избытке H<sub>2</sub>S.
4. Составить формулу мицеллы сульфида меди, полученной в избытке H<sub>2</sub>S.
5. К золю гидроксида железа (III) добавлены в отдельных сосудах одинаковые объемы 0,1 М растворов KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В каком случае коагуляция наступила раньше? Почему?

6. Составить формулу мицеллы хлорида серебра, полученную в избытке NaCl.

## 26. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 25\*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

**Цель работы:** ознакомиться с методами определения жесткости воды.

#### 26.1. Краткие теоретические сведения [1, с.616-619]

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется жесткой водой.

Жесткость подразделяется на карбонатную и некарбонатную. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ; вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов кальция и магния:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ . При длительном кипячении воды карбонатная жесткость устраняется, поэтому она называется временной:



Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, остающаяся после такого кипячения, называется постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ .

Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды:

$$Ж_{\text{В}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

где  $Ж_{\text{В}}$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

$[\text{Ca}^{2+}]$  – концентрация ионов кальция, мг/л;

$[\text{Mg}^{2+}]$  – концентрация ионов магния, мг/л.



ты делятся на две группы. Одни из них обменивают свои катионы на катионы среды и называются катионитами, другие обменивают анионы и называются анионитами.

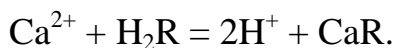
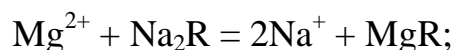
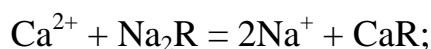
Состав катионитов условно можно выразить общей формулой:



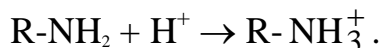
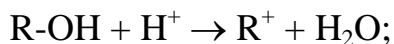
где  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  – подвижные катионы;

$\text{R}^{2-}$  – частица, несущая отрицательный заряд.

Если пропускать воду через слой катионита, то ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  будут обмениваться на ионы кальция и магния. Схематически эти процессы выражаются уравнениями:



Жесткость воды при этом устраняется. Чтобы удалить из воды накопившиеся ионы водорода, изменяющие pH раствора, воду пропускают через аниониты R-OH или R-NH<sub>2</sub>, содержащие одну из основных групп:



## ***26.2. Экспериментальная часть***

### ***26.2.1. Приборы и реактивы***

Электроплиты, бюретки емкостью 25 мл, мерные колбы емкостью 100 мл, конические колбы емкостью 250 мл, воронки для бюреток, индикатор метиловый оранжевый, 0,1 н раствор соляной кислоты, щелочная смесь (составляется из одинаковых объемов 0,1 н растворов NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

### ***26.2.2. Определение временной жесткости***

Способ основан на реакции между соляной кислотой и гидрокарбонатами:



При титровании кислотой добавленный в воду индикатор метиловый оранжевый изменит окраску, как только в растворе появится очень небольшой избыток кислоты.

Отмерить с помощью мерного цилиндра в две колбы по 100 мл водопроводной воды и прибавить в каждую по 2-3 капли метилового оранжевого. Одна из колб будет служить контрольной. Во вторую колбу приливать из бюретки по каплям 0,1 н раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска из желтой превратится в оранжево-розовую (цвет сравнивать с цветом в контрольной колбе). Титрование повторяют 2-3 раза. Расхождение в объеме кислоты при титровании не должно превышать 0,05 мл. Для расчетов принимают средний результат.

Расчет временной жесткости воды производить по формуле

$$Ж_{\text{воды}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{воды}}},$$

где  $Ж_{\text{воды}}$  – временная жесткость воды, мэкв/л;

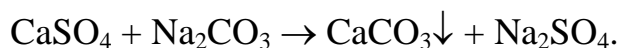
$N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты;

$V_{\text{HCl}}$  – объем раствора кислоты, мл;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, мл.

### **26.2.3. Определение общей жесткости воды**

Способ основан на осаждении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  раствором щелочной смеси, состоящей из NaOH и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Щелочную смесь берут в избытке. Непрореагировавшая часть смеси определяется титрованием соляной кислотой. Зная, сколько щелочной смеси ушло на титрование солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , вычисляют общую жесткость воды.

Отмерить мерным цилиндром в колбу 100 мл испытуемой воды и прибавить к ней 20 мл 0,1 н раствора щелочной смеси (10 мл 0,1 н NaOH и

10 мл 0,1 н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Кипятить раствор в течение 3 мин, дать ему остыть и охлажденный раствор профильтровать через складчатый фильтр. К фильтрату добавить 2-3 капли метилового оранжевого и титровать 0,1 н раствором соляной кислоты до перехода окраски в оранжево-розовую.

Вычислить общую жесткость воды:

$$Ж_0 = \frac{(N_{\text{щ}} V_{\text{щ}} - N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}) 1000}{V_{\text{воды}}},$$

где  $Ж_0$  – общая жесткость воды, мэкв/л;

$N_{\text{щ}}$  – нормальная концентрация раствора щелочной смеси;

$V_{\text{щ}}$  – объем раствора щелочной смеси, мл;

$N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора кислоты;

$V_{\text{HCl}}$  – объем раствора кислоты, израсходованной на титрование, мл;

$V_{\text{воды}}$  – объем воды, мл.

Вычислить постоянную жесткость:

Жесткость постоянная = Жесткость общая – Жесткость карбонатная.

К какому типу жесткости относится исследованная вода?

### ***26.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***26.4. Задачи и вопросы для самостоятельной работы***

1. Что такое временная и постоянная жесткость? В каких единицах она измеряется?

1. Как устраняется карбонатная и постоянная жесткость воды?
2. Почему жесткая вода непригодна для многих технических целей?
3. Почему жесткая вода непригодна для многих технических целей?



4. Вычислить жесткость воды, зная, что для ее устранения пошло 265 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в расчете на 1 м<sup>3</sup> воды.

5. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна 1,785 мэкв/л. Определить массу  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в 1 л воды.

6. Жесткость воды 3,5 мэкв/л. Какое количество соды необходимо внести в 3 м<sup>3</sup> воды для устранения жесткости?

7. Рассчитать жесткость воды, в 4 л которой содержится 1,296 г  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

## 27. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 26\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУПП ТИТАНА, ВАНАДИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Цель работы* – связать особенности строения атома, физические константы элементов побочных подгрупп IV и V групп с химическими свойствами соединений.

#### 27.1. Теоретическая часть

Титан, ванадий и их аналоги относятся к элементам d-семейства. Атомы имеют в наружном слое по 2 электрона, а заполнению подвергается предыдущий d -подуровень. Отсюда металлические свойства элементов.

Физические свойства элементов отражены в табл. 13.

Сравнение физических констант показывает, что металлические свойства в подгруппах d-металлов сверху вниз ослабевают, увеличивается устойчивость их в агрессивных средах.

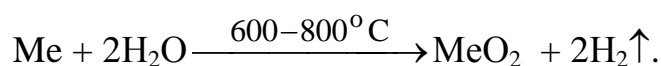
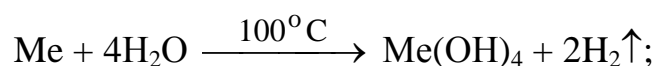
Общим для данных металлов является их способность покрываться на воздухе защитным оксидным слоем. Поэтому в обычных условиях металлы малоактивны. Нагревание и раздробление активизируют металлы. В этих условиях они реагируют с галогенами: азотом, серой, фосфором, углеродом,

кремнием. Ti, Zr, Hf способны поглощать значительные количества водорода. Присутствие гидридов в металлах (состав их MeH<sub>2</sub>) повышает хрупкость сплавов. Образование нитридов и карбидов в сплавах способствует повышению твердости и тугоплавкости.

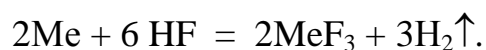
Таблица 13

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	R <sub>ат</sub> , нм	I, кДж/моль	E <sup>o</sup> Me/Me <sup>n+</sup> , В	ρ·10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Ti	+22	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	0,146	658	-1,63	4,505	1953	+2,+3,+4	0.6
Zr	+40	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	0,160	660	-1,43	6,45	2125	+2,+3,+4	0,025
Hf	+72	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>	0,159	675	-1,57	13,1	2495	+4,+2,+3	3,2·10 <sup>-4</sup>
V	+23	3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	0,134	650	-1,115	5,96	2190	+2,+3,+4,+5	15·10 <sup>-3</sup>
Nb	+41	4d <sup>1</sup> 5s <sup>1</sup>	0,145	664	-1,1	8,57	2731	+5	2·10 <sup>-3</sup>
Ta	+73	5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	0,146	743	-	16,6	3273	+5	2·10 <sup>-4</sup>

Порошкообразные металлы подгруппы титана окисляются кипящей водой или водяными парами по схемам :

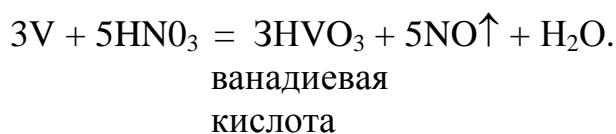
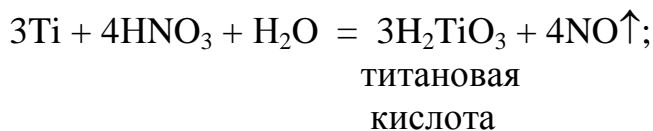


Одним из наиболее активных растворителей этих металлов является раствор плавиковой кислоты любой концентрации:

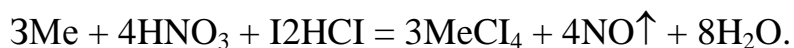


Растворы кислот соляной и разбавленной серной окисляют металлы подгруппы титана до степени окисления +3, а металлы подгруппы ванадия, благодаря поверхностной оксидной пленке, не реагируют ни с водой, ни с растворами кислот.

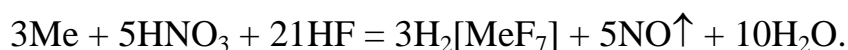
Азотная кислота способна окислять металлы и особенно активно при нагревании :



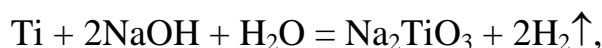
Металлы подгруппы титана способны растворяться в царской водке:



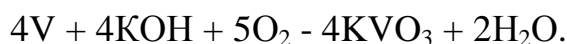
Лучшим растворителем для металлов обеих групп является смесь азотной и плавиковой кислот :



Со щелочами металлы реагируют либо при нагревании:



либо при сплавлении:



Характер оксидов зависит от степени окисления элемента (табл.14).

Таблица 14

Свойства	Оксиды	Гидроксиды	Соли
Основные	TiO, Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO, V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Me(OH) <sub>2</sub> , Me(OH) <sub>3</sub>	MeX <sub>2</sub> , MeX <sub>3</sub>
Амфотерные	TiO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub>	Ti(OH) <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> титановая кислота  V(OH) <sub>4</sub> ⇌ H <sub>2</sub> V <sub>4</sub> O <sub>9</sub> тетраванадиевая кислота	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – сульфат титана(IV) Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> – титанат натрия (получается при сплавлении)  VOCl <sub>2</sub> – хлорид ванадила
Кислотные	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> VO <sub>3</sub> – метаванадиевая кислота  H <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> – ортованадиевая кислота	NaVO <sub>3</sub> } } ванадаты Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> }



В одну пробирку прибавить 5-6 капель 4 н раствора серной кислоты, Наблюдать растворение осадка. Во вторую пробирку прибавить 5-6 капель 4 н раствора щелочи. Растворяется ли осадок в избытке щелочи ?

Сделать вывод, какие свойства  $Ti(OH)_4$  преобладают.

### ***27.2.3. Гидролиз сульфата титана***

Внести в пробирку 3-4 капли раствора сульфата титана (IV) и такой же объем дистиллированной воды. Кипятить раствор 2-3 мин и наблюдать выпадение белого осадка  $TiO(OH)_2$ .

Написать уравнения реакций гидролиза сульфата титана на холоде (по II ступени) и при нагревании (по IV ступени).

### ***27.2.4. Восстановление сульфата Ti (IV) цинком***

В пробирку с раствором сульфата титана (IV) внести кусочек цинка. Содержимое пробирки осторожно нагреть до окрашивания раствора в фиолетовый цвет, характерный для иона титана (III). Написать уравнение реакции.

### ***27.2.5. Получение и свойства оксида ванадия (У)***

Поместить небольшое количество ванадата аммония в фарфоровый тигель и сильно нагреть его до прекращения выделения аммиака. После охлаждения тигеля растворить полученный оксид в воде и проверить раствор на лакмус. Написать уравнения реакций.

### ***27.2.6. Окислительные свойства ванадатов***

К насыщенному раствору ванадата аммония (12-15 капель) добавить 4-5 капель концентрированной соляной кислоты (плотностью 1,19 г/мл ) и 2-3 кусочка цинка. Наблюдать последовательное изменение окраски раствора. При каждом появлении новой окраски перенести по 3 капли раствора в чистые пробирки. Отметить и объяснить изменение желтой окраски на зе-

леную, голубую и снова зеленую, затем – на фиолетовую окраску раствора. Написать уравнения реакций последовательного восстановления соединений ванадия.

### 27.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 27.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Составить уравнения следующих реакций :



2. Дописать и уравнивать следующие схемы реакций :



## 28. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 27\*

### СВОЙСТВА ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

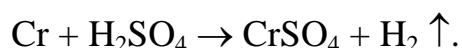
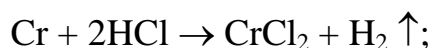
**Цель работы** – изучить химические свойства хрома, свойства его соединений. Познакомиться с применением металлов в технике.

#### 28.1. Краткие теоретические сведения

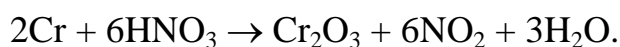
Хром, молибден, вольфрам – элементы VI группы побочной подгруппы периодической системы элементов. Физические свойства хрома, молибдена и вольфрама приведены в табл. 15.

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат, нм}$	$I, \frac{кДж}{моль}$	$E^o_{Me/Me^{n+}}, В$	$\rho \cdot 10^{-3}, \frac{кг}{м^3}$	$T_{пл}, К$	Степень окисления	В природе, мас. %
Cr	24	$\dots 3d^5 4s^1$	0,127	652	-0,74	7,2	2123	+2,+3,+6	$6 \cdot 10^{-3}$
Mo	42	$\dots 4d^5 5s^1$	0,139	688	-0,2	10,2	2894	+4, +6	$3 \cdot 10^{-4}$
W	74	$\dots 5d^4 6s^2$	0,140	770	-0,05	19,2	3663	+4, +6	$6 \cdot 10^{-4}$

При обычной температуре эти металлы не взаимодействуют с кислотами. Хром сохраняет пассивность в широком интервале температур за счет устойчивой оксидной пленки. При горении в кислороде порошкообразный хром образует оксиды :  $CrO$ ,  $Cr_2O_3$ . Молибден и вольфрам реагируют при температурах выше 773-873 К, образуя оксиды:  $MoO_2$ ,  $MoO_3$  и  $WO_2$ ,  $WO_3$ . Все металлы реагируют с фтором на холоде; с хлором – при нагревании, с бромом – только хром и молибден; с йодом – только хром. Молибден и вольфрам дают высшие гексагалиты ( $MoF_6$ ,  $WF_6$ ), хром таких соединений не образует. Хром поглощает водород, молибден и вольфрам поглощают водород при  $T > 1473$  К. С азотом хром, молибден и вольфрам при  $T > 1273$  К образуют нитриды состава  $Me_2N$ ,  $MeN$ . При высоких температурах с углеродом образуются разнообразные карбиды :  $Cr_4C$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoC$ ,  $W_2C$  и  $WC$ . При обычных условиях металлы не взаимодействуют с водой. Хром растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах, вытесняя водород:



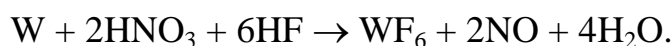
Азотная кислота пассивирует хром :



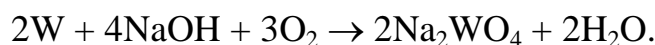
Молибден растворяется в  $HNO_3$  :



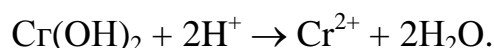
Вольфрам растворяется в азотной кислоте в присутствии плавиковой HF или соляной HCl кислот :



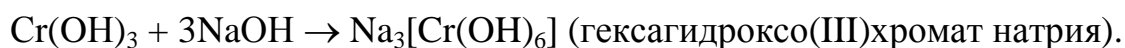
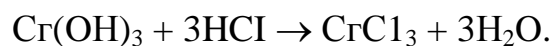
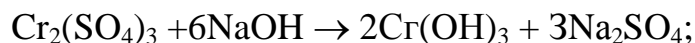
В присутствии окислителей вольфрам реагирует с расплавом щелочи:



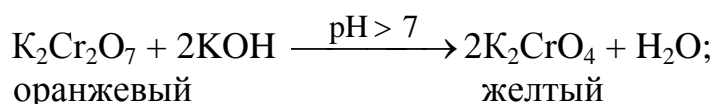
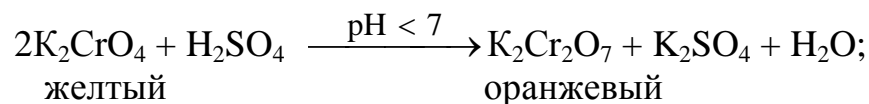
Химический характер гидроксидов хрома соответствует характеру оксидов : Cr(OH)<sub>2</sub> – основание, нерастворимое в воде, растворимое в кислотах:



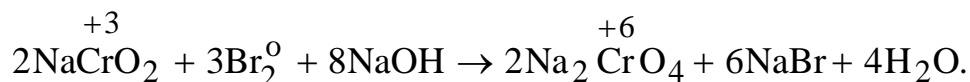
Свежеосаждённый Cr(OH)<sub>3</sub> обладает амфотерными свойствами :



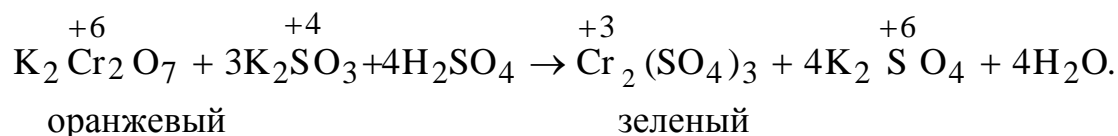
Оксиду CrO<sub>3</sub> соответствуют кислоты : хромовая H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (соли – хроматы), двухромовая – H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, (соли – дихроматы). Хромовые кислоты существуют только в растворах. Хроматы легко переходят в дихроматы и наоборот при изменении pH раствора :



Под действием сильных окислителей соединения хрома (III) переходят в соединения хрома (VI):



Соединения хрома (VI) – окислители, особенно в кислой среде. Восстановление хрома (VI) идет до хрома (III). Например :





Нитриды вольфрама, молибдена и хрома – твердые вещества, используемые для упрочнения поверхности других металлов. Карбиды металлов – тугоплавкие, очень твердые вещества. Карбиды вольфрама почти не уступают по твердости алмазу. В современном машиностроении хром, молибден и вольфрам применяются для легирования сталей (нержавеющих, повышенной твердости, инструментальных, жаропрочных).

## **28.2. Экспериментальная часть**

### **28.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички. Растворы: 2 н  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 2 н  $\text{NaOH}$ ; 2 н  $\text{HCl}$ ; 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 3 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Сухие вещества:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **28.2.2. Получение гидроксида хрома и определение его свойств**

В две пробирки поместить по 3-4 капли раствора сульфата хрома (III) и добавить по каплям 2 н раствор едкого натра. В первую пробирку добавить по каплям 2 н раствор соляной кислоты, во вторую – 2 н раствор щелочи  $\text{NaOH}$  до растворения осадка.

### **28.2.3. Восстановительные свойства солей хрома (III)**

К полученному в опыте п. 28.2.2 раствору  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$  добавить 1-2 капли щелочи и 3-5 капель 3 %-го раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нагреть смесь до изменения окраски.

### **28.2.4. Переход хромата калия в дихромат**

В пробирку внести 3-4 капли раствора хромата калия и прибавить по каплям 2 н раствор серной кислоты.

### **28.2.5. Переход дихромата калия в хромат**

В пробирку внести 3-4 капли раствора дихромата калия и прибавить по каплям 2 н раствор щелочи до изменения окраски.

### 28.2.6. Окислительные свойства дихроматов

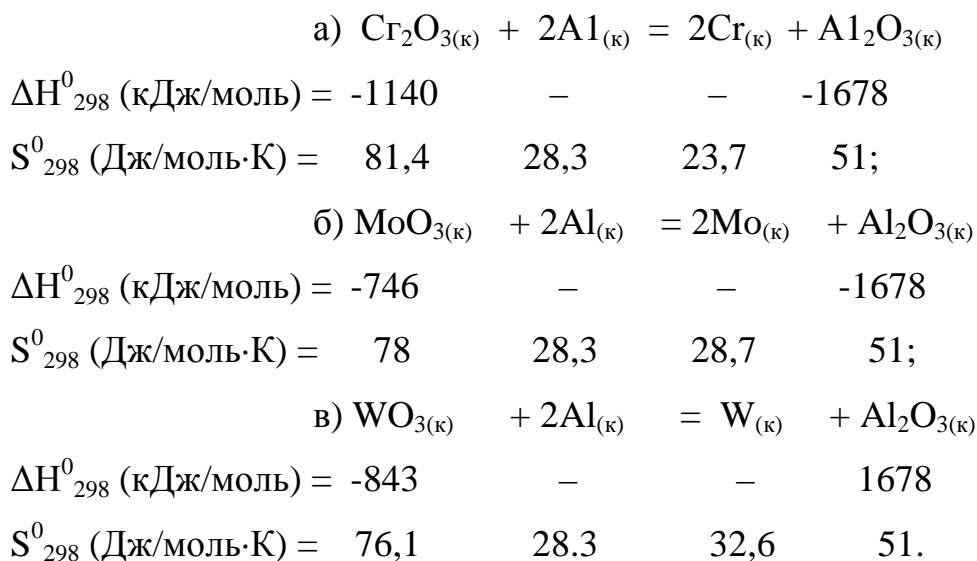
В три пробирки внести по 3-4 капли дихромата калия и такое же количество раствора серной кислоты (1:1). В первую пробирку добавить несколько кристалликов нитрита натрия, во вторую – сульфата железа (II), а в третью – сульфита натрия.

### 28.3. Содержание отчета

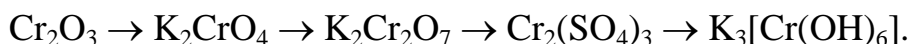
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 28.4. Упражнения и задачи для самостоятельной работы

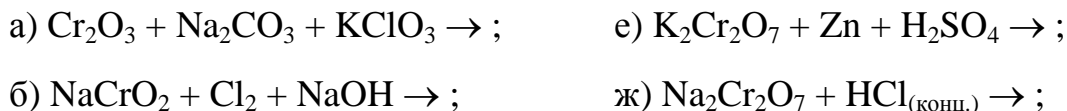
1. Рассчитать тепловые эффекты (при 298 К) реакций и оценить возможность их протекания :

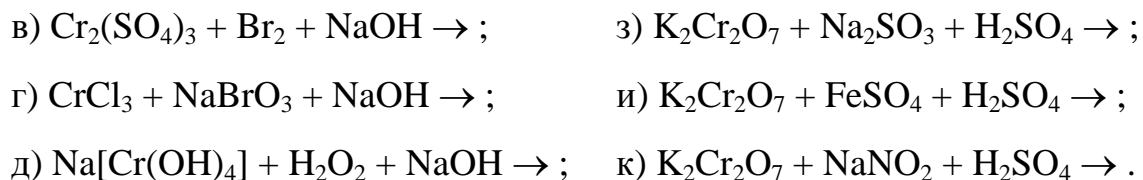


2. Осуществить превращения:



3. Составить уравнения следующих реакций:





## 29. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 28\*

### СВОЙСТВА МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить химические свойства марганца, свойства его соединений.

#### 29.1. Краткие теоретические сведения

Марганец, технеций, рений входят в побочную подгруппу VII группы периодической системы элементов. Физические свойства марганца, технеция и рения приведены в табл. 16.

Таблица 16

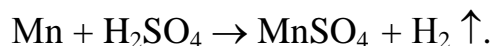
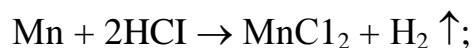
Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{\text{ат}}$ , нм	$I$ , кДж/моль	$E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{\text{пл}}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Mn	25	...3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	0,130	717	-1,17	7,2-7,3	1520	+2,+3,+4, +6, +7	8·10 <sup>-2</sup>
Tc	43	...4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	0,136	702	+0,4	11,5	2400	+4, +7	—
Re	75	...5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	0,137	769	+0,3	20,5	3448	+5, +7	9·10 <sup>-8</sup>

Порошкообразные марганец и рений сгорают в кислороде, образуя оксиды  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Компактные металлы пассивируются на воздухе. С галогенами марганец образует  $\text{MnF}_2$ ; рений с фтором –  $\text{ReF}_6$ ; с хлором –  $\text{ReCl}_5$ . Марганец и рений при повышении температуры растворяют водород. При повышении температуры > 1200°C марганец и рений образуют нитри-

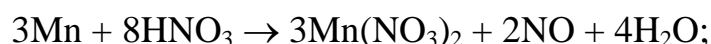
ды:  $\text{Mn}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{N}$ . С углеродом марганец реагирует в расплаве, образуя  $\text{Mn}_3\text{C}$ . Порошкообразный марганец вытесняет водород из воды:



Из раствора соляной и серной кислот марганец также вытесняет водород:



Марганец легко окисляется концентрированными азотной и серной кислотами:



Рений окисляется только азотной кислотой, образуя рениевую кислоту:

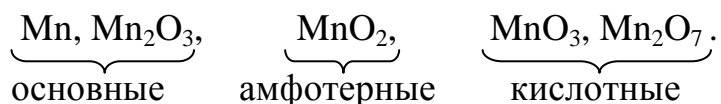


Со щелочами рений в присутствии окислителей образует соли:

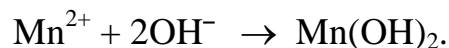


Технеций, как и рений, растворяется в концентрированной азотной кислоте, образуя технециевую кислоту  $\text{HTcO}_4$ .

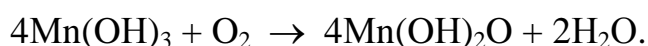
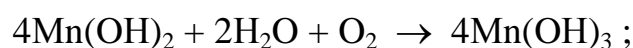
Марганец образует с кислородом соединения:



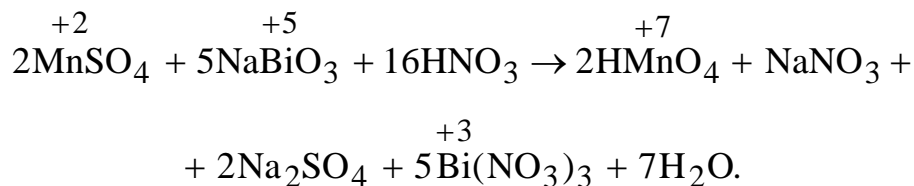
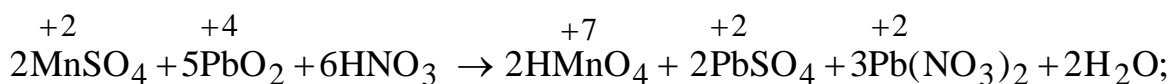
Свойства оксидов рения аналогичны,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  – кислотный. Химический характер гидроксидов соответствует характеру оксидов. При взаимодействии солей марганца (II) со щелочами образуется гидроксид бело-розового цвета:



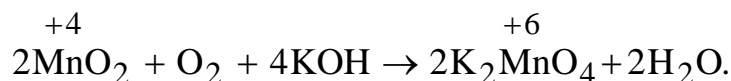
На воздухе этот гидроксид бурет, окисляясь до  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , а затем – до  $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{O}$ :



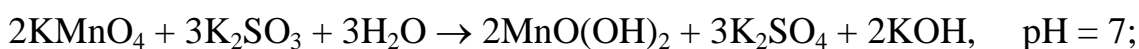
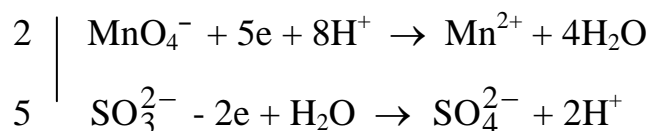
При действии сильных окислителей  $\text{Mn}^{2+}$  переходит в  $\text{MnO}_4^-$  :



$\text{Mn}(\text{OH})_4$  амфотерен, образует при растворении в кислотах соли:  $\text{MnCl}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ ; при растворении в щелочах дает соли марганцоватистой кислоты :  $\text{K}_4\text{MnO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ . Манганиты можно получить при сплавлении  $\text{MnO}_2$  со щелочами. В присутствии окислителей получаем соли марганцоватой кислоты – манганаты:



Манганаты щелочных металлов растворимы в воде, ионы  $\text{MnO}_4^{2-}$  окрашивают растворы в темно-зеленый цвет. Марганцовая кислота  $\text{HMnO}_4$  – сильная кислота. Её соли – перманганаты – являются сильными окислителями:



При прокаливании соли марганцевой кислоты разлагаются :



Нитриды марганца  $\text{Mn}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{N}$  – твердые, химически стойкие соединения, упрочняющие поверхность металла. Карбид марганца  $\text{Mn}_3\text{C}$  обладает высокой твердостью, что используется при легировании сталей. Основная масса марганца в виде ферромарганца (80-85% Mn, до 7 % C; 13-18% Fe) идет для получения сталей и чугунов.

## **29.2. Экспериментальная часть**

### **29.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички, шпатель. Растворы : 2 н  $\text{MnSO}_4$ , 2 н  $\text{NaOH}$ , 2 н  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}$ конц. ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ). Сухие вещества :  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

### **29.2.2. Гидроксид марганца (II) и его свойства**

В две пробирки внести по 2-3 капли раствора сульфата марганца и по 2-3 капли 2 н раствора щелочи  $\text{NaOH}$ . Первую пробирку оставить на воздухе, во вторую прилить 5-6 капель 2 н раствора соляной кислоты  $\text{HCl}$ .

### **29.2.3. Окисление соли марганца (II) висмутатом натрия**

Поместить в пробирку одну каплю раствора сернокислого марганца и 5-6 капель 2 н раствора азотной кислоты. Добавить шпателем немного висмутата натрия  $\text{NaBiO}_3$ .

### **29.2.4. Окислительные свойства диоксида марганца**

В пробирку поместить немного диоксида марганца и 2-3 капли концентрированной соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ).

### **29.2.5. Окислительные свойства перманганата калия**

В три пробирки внести по 3-4 капли раствора перманганата калия. В первую добавить 2 капли 2 н раствора серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – 3-4 капли 2 н раствора щелочи. Во все три пробирки прибавить по несколько кристалликов сульфита натрия.

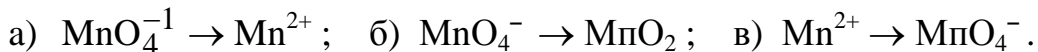
## **29.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

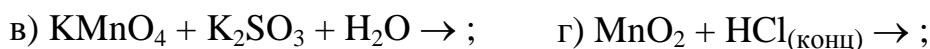
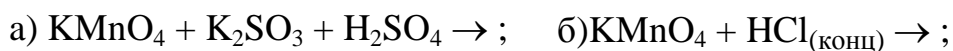
## 29.4. Упражнения и задачи для самостоятельного решения

1. Сколько граммов перманганата калия потребуется для окисления 7,60 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в нейтральном и кислом растворах ?

2. Написать молекулярные уравнения реакций, соответствующих переходу ионов :



3. Закончить уравнения реакций :



4. Как осуществить превращения :



## 30. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 29\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Цель работы* – изучить важнейшие свойства железа, кобальта, никеля – основных металлов современной индустрии, а также свойства их соединений.

#### 30.1. Краткие теоретические сведения

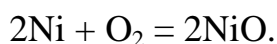
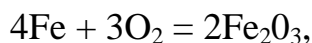
Физические свойства в значительной мере определяют химический характер элементов (табл.17).

Таблица 17

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат}$ , нм	$I$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$E^{\circ}_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , $\text{кг/м}^3$	$T_{пл}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
Fe	26	$\dots 3d^6 4s^2$	0,126	762	-0,44	7,87	1812	+2, +3, +6	4,0
Co	27	$\dots 3d^7 4s^2$	0,125	758	-0,277	8,84	1765	+2, +3	$2 \cdot 10^{-3}$
Ni	28	$\dots 3d^8 4s^2$	0,124	736	-0,25	8,91	1728	+2, +3	$2 \cdot 10^{-2}$

Наиболее характерной особенностью простых веществ данных металлов является их повышенная магнитная восприимчивость. В чистом виде все три металла пластичны; примеси сильно влияют на механические свойства.

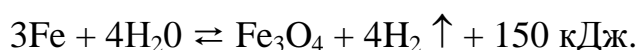
Химическая активность уменьшается от железа к никелю. В мелко раздробленном виде эти металлы самовоспламеняются на воздухе (пиррофорны), а в компактной массе устойчивы к кислороду воздуха. Загораются при нагревании :



Углерод при высоких температурах взаимодействует с Fe, Co, Ni, образуя карбиды состава  $\text{Me}_3\text{C}$ ,  $\text{Me}_2\text{C}$ . На основе  $\text{Fe}_3\text{C}$  (цементит) готовят тугоплавкие стали с различными свойствами. Нитриды металлов получают косвенным путем. Азотированная сталь приобретает высокую коррозионную стойкость и твердость, сопротивление износу.

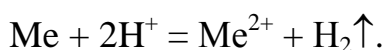
Продукты взаимодействия металлов семейства железа с серой и фосфором – сульфиды и фосфиды – оказывают вредное влияние на качество сплавов.

При высоких температурах железо взаимодействует с водяным паром по уравнению





Соляная, разбавленная серная кислоты растворяют Fe, Co, Ni с образованием солей металлов (II) :

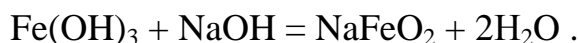


Концентрированные  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) и  $\text{HNO}_3$  (60 %) в холодном состоянии пассивируют данные металлы. При разбавлении или нагревании металлы растворяются в кислотах до степени окисления +3. Продуктами восстановления  $\text{HNO}_3$  могут быть  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  или  $\text{NH}_3$  (с разбавлением понижается степень окисления), а  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) –  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ .

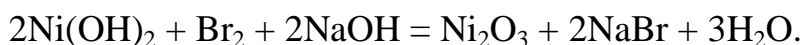
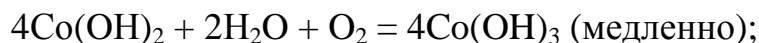
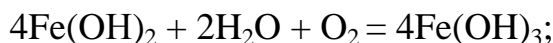
Со щелочами Fe, Co и Ni не реагируют.

Железо образует с кислородом несколько оксидов:  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$ . Аналогичны по составу оксиды Co и Ni. Все оксиды нерастворимы в воде и щелочах. С кислотами они образуют соли.

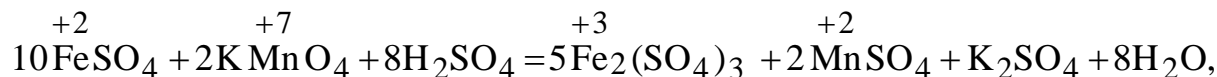
Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  и  $\text{Me}(\text{OH})_3$  растворяются в сильных кислотах, а  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – и в концентрированных горячих щелочах с образованием ферритов:



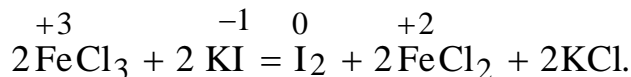
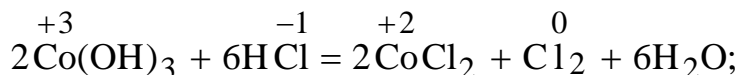
Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  неустойчивы в окислительных средах. В ряду  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$  устойчивость возрастает:



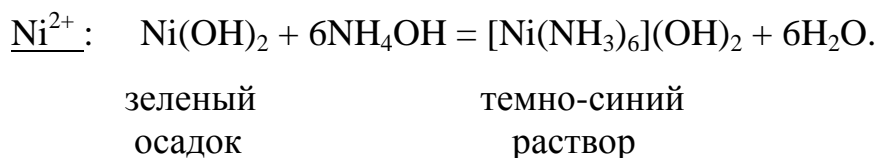
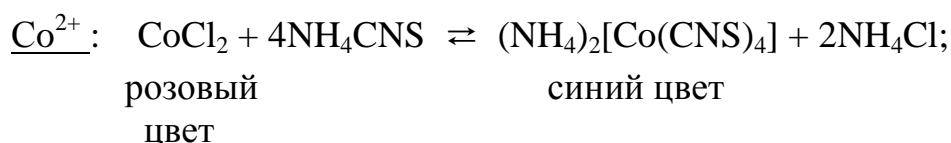
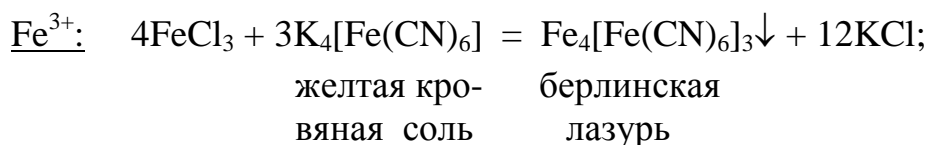
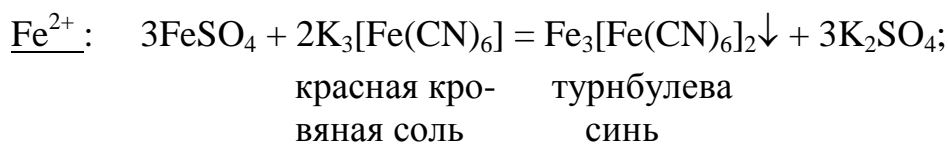
Соединения Me (II) проявляют восстановительные свойства:



а соединения Me (III) могут быть слабыми окислителями:



Качественные реакции на ионы :



## **30.2. Экспериментальная часть**

### **30.2.1. Реактивы**

2н растворы HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>; конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; насыщ. и разб. раствор NH<sub>4</sub>CNS; растворы FeSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], KCl; изоамиловый спирт.

### **30.2.2. Взаимодействие железа с кислотами**

В три пробирки налить по 5 капель 2н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. В четвертую пробирку поместить 3 капли концентрированной серной кислоты ( $\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$ ). В каждую пробирку поместить немного железных опилок; пробирку с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нагреть. Затем в каждую пробирку прибавить по 1 капле роданида аммония или калия. Убедиться в том, что в соляной и разбавленной серной кислотах образуются ионы Fe (II), а в азотной и концентрированной серной кислотах – ионы Fe (III). Написать уравнения реакций.

### **30.2.3. Получение гидроксидов Fe (II), Co (II), Ni (II)**

Налить в пробирки отдельно по 5-7 капель растворов солей Fe (II), Co (II), Ni (II) и подействовать на них раствором щелочи до выпадения осадков, а в пробирке с солью кобальта – до изменения выпавшего вначале синего цвета осадка основной соли кобальта  $\text{CoOHCl}$  в розовый  $\text{Co(OH)}_2$ . Пробирки сохранить для следующего опыта.

### **30.2.4. Окисление дигидроксидов в тригидроксиды**

Полученные в предыдущем опыте осадки размешать стеклянной палочкой, слегка нагреть. Изменение наблюдается только в пробирке с  $\text{Fe(OH)}_2$ . В пробирки с  $\text{Co(OH)}_2$  и  $\text{Ni(OH)}_2$  прилить под тягой несколько капель бромной воды. Нагреть пробирку с  $\text{Ni(OH)}_2$ , наблюдать почернение осадка вследствие образования  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  черного цвета.

Написать уравнения реакций и сделать вывод об относительной легкости окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

### **30.2.5. Восстановительные свойства $\text{Fe}^{2+}$**

Поместить в пробирку 5-6 капель раствора перманганата калия и 2 капли 2н раствора серной кислоты, затем 5-6 капель раствора  $\text{FeSO}_4$ . Обратить внимание на обесцвечивание раствора вследствие восстановления в кислой среде фиолетового  $\text{MnO}_4^-$  в практически бесцветный ион  $\text{Mn}^{2+}$ . Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом

### **30.2.6. Окислительные свойства иона $\text{Fe}^{3+}$**

Налить в пробирку 3-4 капли раствора KI и подействовать на него раствором соли железа (III). Убедиться в образовании свободного иода с помощью крахмального клейстера. Написать уравнение реакции.

### **30.2.7. Комплексные соединения железа**

а) Получение берлинской лазури. К 2-3 каплям раствора соли железа (III) добавить каплю кислоты, несколько капель воды и каплю раствора гексацианоферрата (III) калия (желтой кровяной соли). Наблюдать появление осадка берлинской лазури. Исследовать отношение берлинской лазури к действию щелочи.

б) Получение турнбулевой сини. К раствору соли Мора прибавить 1-2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Образуется осадок турнбулевой сини. Проверить отношение осадка к действию щелочи. Написать уравнения реакций.

в) Получение роданида железа (III). К нескольким каплям раствора соли железа (III) добавить каплю раствора роданида калия или аммония. Исследовать отношение роданида  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  к щелочам. Сравнить наблюдаемое явление с предыдущими случаями образования комплексов железа.

### **30.2.8. Комплексные соединения кобальта**

Налить в пробирку 2-3 капли розового раствора соли кобальта (II) и добавить несколько капель насыщенного раствора  $\text{KCNS}$ . Добавить в пробирку несколько капель амилового спирта и встряхнуть ее. Наблюдать появление синего кольца в верхнем слое раствора. Сделать вывод об устойчивости комплекса  $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$  в различных средах.

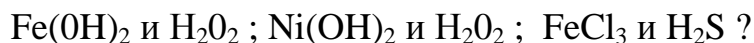
## **30.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

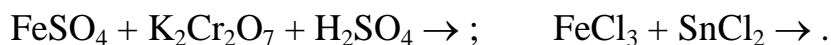
### 30.4. Упражнения для самостоятельной работы

1. Как можно из металлического железа получить : а) соль железа (II); б) соль железа (III)?

2. Могут ли существовать совместно :



3. Дописать уравнения реакций :



## 31. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 30\*

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ, ЦИНКА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** ознакомиться с химическими свойствами важнейших электротехнических металлов подгруппы меди, а также со свойствами цинка и его соединений.

#### 31.1. Краткие теоретические сведения

Элементы подгрупп меди и цинка являются последними d-металлами в своих периодах. Поэтому металлический характер их в значительной мере ослаблен. Они относятся либо к числу благородных (Ag, Au), либо к числу полублагородных (Cu, Hg) металлов. Об их сравнительной химической инертности свидетельствуют физические константы ( табл. 18).

По величинам радиусов и ионизационных потенциалов видно, что металлическая активность в подгруппах сверху вниз падает.

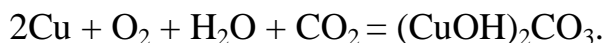
d-подуровень предыдущего слоя в подгруппе цинка стабилизируется, поэтому участие в химических связях принимают только s-электроны последнего слоя. Из особенностей физических свойств металлов следует от-

метить высокую ковкость, пластичность и электропроводность элементов подгруппы меди.

Таблица 18

Сим-вол элемента	За-ряд ядра	Элект-ронная формула	$R_{ат, нм}$	$I, \frac{кДж}{моль}$	$E^{\circ} \frac{Me}{Me^{n+}}, В$	$\rho \cdot 10^{-3}, \frac{кг}{м^3}$	$T_{пл}, К$	Степень окисления	В природе, мас.%
Cu	29	$\dots 3d^{10}4s^1$	0,128	745	0,34	8,96	1356	+1, +2	$10^{-2}$
Ag	47	$\dots 4d^{10}5s^1$	0,144	730	0,79	10,5	1234	+1, +2	$10^{-5}$
Au	79	$\dots 5d^{10}6s^1$	0,144	890	1,69	19,3	1336	+1, +3	$5 \cdot 10^{-7}$
Zn	30	$\dots 3d^{10}4s^2$	0,139	906	-0,76	7,13	693	+2	$10^{-2}$
Cd	48	$\dots 4d^{10}5s^2$	0,156	867	-0,4	8,65	594	+2	$10^{-5}$
Hg	80	$\dots 5d^{10}6s^2$	0,160	1006	0,85	13,6	234	+1, +2	$10^{-6}$

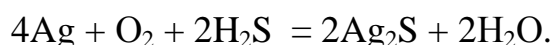
С кислородом на воздухе реагирует медь, покрываясь зеленым налетом основной соли :



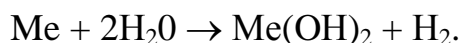
Цинк и кадмий покрываются защитным слоем оксидов ZnO и CdO, предохраняющим их от дальнейшего разрушения. При нагревании медь окисляется до CuO или Cu<sub>2</sub>O, а ртуть – до HgO. Оксиды серебра и золота получают косвенным путем :



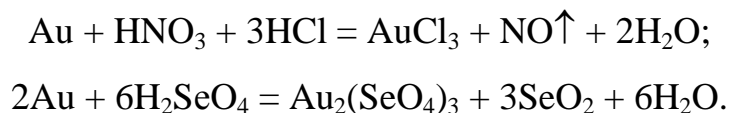
Серебро на воздухе тускнеет вследствие взаимодействия с сероводородом и кислородом с образованием черного сульфида серебра :



С водой реагируют только Zn и Cd, обладающие отрицательными электродными потенциалами, да и то при нагревании, при снятии оксидного слоя:



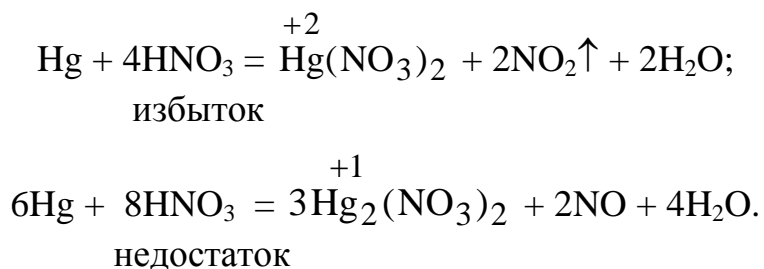
С кислотами, где окислитель – катион  $H^+$ , реагируют также только Zn и Cd. Остальные металлы растворяются в кислотах, в которых роль окислителя выполняет анион кислотного остатка. Золото растворяется только в царской водке и в селеновой кислоте:



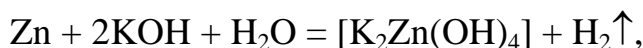
На способности меди, золота и серебра быстро растворяться в цианистых растворах основан метод извлечения этих металлов из руд :



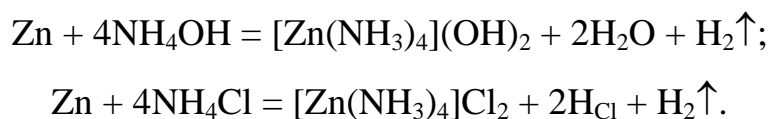
Для ртути лучшим растворителем является азотная кислота. В зависимости от количества кислоты могут получаться разные соли :



Только цинк легко растворяется в щелочах:



а также в растворе гидроксида аммония и насыщенного хлорида аммония:



Медь растворяется в аммиаке только в присутствии сильного окислителя:



Характеристика важнейших соединений элементов дана в табл.19.

Оксиды и гидроксиды		Соли
основные	амфотерные	
$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuOH}$	$\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$ с преобладанием основных	$\text{CuCl}$ , $\text{CuCl}_2$ , $[\text{Na}_2\text{Cu}(\text{OH})_4]$ , (купраты) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
$\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$ – основания нет		$\text{AgNO}_3$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
$\text{Au}_2\text{O} \rightarrow \text{AuOH}$		$\text{AuCl}$ , $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Cl}$
	$\text{Au}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Au}(\text{OH})_3$ с преобладанием кислотных	$\text{AuCl}_3$ , $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ (аураты)
	$\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{ZnCl}_2$ , $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (цинкаты)
$\text{CdO} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$		$\text{CdSO}_4$ , $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$ (автокомплекс)
$\text{HgO} \rightarrow$ – основания нет, $\text{Hg}_2\text{O} \rightarrow$ – основания нет		$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{K}_2[\text{HgS}_2]$ , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

### ***31.2. Экспериментальная часть***

#### ***31.2.1. Реактивы***

2н растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ; конц. растворы  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , 40 %-й раствор  $\text{NaOH}$ ; растворы солей  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 2н раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; металлический  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  и образец медного сплава.

#### ***31.2.2. Отношение меди к разбавленным и концентрированным кислотам***

В три пробирки поместить по кусочку меди и прибавить по 5-6 капель 2н растворов кислот соляной, серной, азотной. Прodelать аналогичный опыт с концентрированными кислотами без нагревания и при нагревании



(осторожно!). С какими кислотами взаимодействует медь? Как изменяется цвет раствора, какие ионы обуславливают эту окраску? Какие газы при этом выделяются?

### ***31.2.3. Получение и свойства гидроксида меди (II)***

В трех пробирках получить гидроксид меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Для этого налить по 3-4 капли раствора  $\text{CuSO}_4$  и 2н раствора  $\text{NaOH}$ . В одну из пробирок прибавить 5-6 капель 2н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в другую – 40 %-го раствора щелочи. Что наблюдается? Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксида меди (II)?

Третью пробирку осторожно нагреть на пламени горелки. Почему изменился цвет осадка? Сделать вывод о термической устойчивости гидроксида меди (II).

### ***31.2.4. Получение аммиачного комплекса меди (II)***

В пробирку с раствором сульфата меди прибавлять по каплям 2 н раствор аммиака до полного растворения выпавшего вначале осадка основной соли  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ . Отметить последовательное изменение окраски. Какие ионы обуславливают данные цвета? Написать уравнения реакций образования основной соли и растворения ее с образованием комплексной соли, где  $\text{KЧ}_{\text{Cu}^{2+}} = 4$ . Написать уравнение диссоциации полученного комплексного соединения. Какое основание сильнее – гидроксид меди или комплексное основание меди? Ответ мотивировать.

### ***31.2.5. Обнаружение меди в сплавах***

Очистить поверхность металлического образца наждаком, промыть водой, обсушить фильтровальной бумагой и нанести на образец одну каплю

концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Через минуту нанести на то же место несколько капель водного раствора аммиака. Синяя окраска раствора указывает на присутствие меди в сплавах. Составить уравнения проделанных реакций.

### ***31.2.6. Растворение цинка в кислотах и щелочах***

Налить в две пробирки по 4-5 капель 2 н растворов серной и азотной кислот, а в третью - концентрированной серной кислоты. Во все пробирки внести по кусочку цинка и слегка нагреть. Наблюдать растворение цинка. Какие газы выделяются в каждом отдельном случае ?

Таким же способом проверить растворимость цинка в 2 н растворе соляной кислоты и в 2 н растворе щелочи.

### ***31.2.7. Получение гидроксидов цинка и кадмия и исследование их свойств***

Налить в две пробирки по 3-4 капли раствора соли цинка, в две другие – столько же раствора соли кадмия. В каждую пробирку добавлять по каплям 2 н раствор щелочи до появления белых студенистых осадков гидроксидов. Испытать отношение полученных оснований к кислотам и щелочам. Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксидов ?

### ***31.2.8. Сульфиды цинка, кадмия, ртути***

Налить в три пробирки отдельно по 5-6 капель раствора солей цинка, кадмия и ртути и подействовать на них несколькими каплями  $\text{Na}_2\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{S}$  (*под тягой !*). Отметить цвет осадков и написать уравнения реакций. Попытаться растворить осадки разбавленной соляной кислотой. Какой из осадков растворяется ?

### ***31.2.9. Комплексные соединения цинка, кадмия, ртути***

Налить в две пробирки отдельно по 5-6 капель раствора соли цинка и соли кадмия, в каждую добавить понемногу раствора гидроксида аммония

до образования осадков, а затем - до их растворения. Написать уравнения реакций образования аммиакатов цинка и кадмия. Координационное число Zn и Cd равно 4.

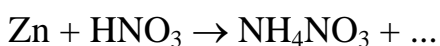
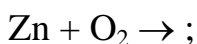
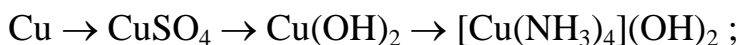
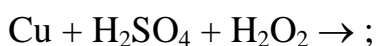
Налить в пробирку 5-6 капель раствора соли ртути и добавить в нее по каплям раствор KI. Наблюдать сначала образование осадка, а затем его растворение с образованием комплексного иона  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ .

### ***31.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***31.4. Упражнения для самостоятельной работы***

1. Составить уравнения реакций:



2. Написать формулу комплексного цианида и аммиаката серебра, принимая координационное число серебра равным 2. Чем отличаются комплексные ионы серебра в этих двух соединениях ?

3. Какое основание – CuOH или Cu(OH)<sub>2</sub> – проявляет более основные свойства ?

## 32. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 31\*

### СВОЙСТВА УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ, ОЛОВА, СВИНЦА И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить некоторые свойства простых веществ и соединений элементов главной подгруппы IV группы периодической системы Д.И. Менделеева.

#### 32.1. Краткие теоретические сведения

К главной подгруппе IV группы относятся типичные элементы: углерод, кремний, а также германий, олово, свинец.

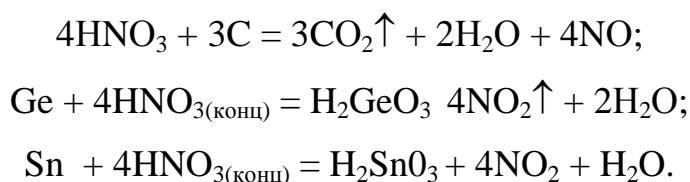
В подгруппе с ростом порядкового номера увеличивается атомный радиус, неметаллические свойства ослабевают, а металлические – усиливаются: углерод и кремний – неметаллы; германий, олово и свинец – металлы.

Физические свойства элементов приведены в табл. 20.

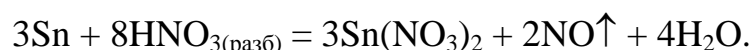
Таблица 20

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	Степень окисления	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	T <sub>пл</sub> , К	T <sub>кип</sub> , К	R <sub>ат</sub> , нм			I, кДж/моль	ЭО	Электродный потенциал, В	В природе, мас. %
							A <sup>0</sup>	A <sup>+2</sup>	A <sup>+4</sup>				
C	6	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	3,51	-	-	0,077	-	0,02	1087	2,55	-	0,14
Si	14	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	2,33	1685	2753	0,117	-	0,039	786	1,9	-	27,6
Ge	32	4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	-4,+2,+4	5,32	1210	3125	0,122	0,065	0,04	760	2,0	+0,05	10 <sup>-4</sup>
Sn	50	5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	+2,+4	7,2	505	2473	0,158	0,102	0,06	707	1,8	-0,14	4·10 <sup>-3</sup>
Pb	82	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	+2,+4	11,34	600	2013	0,175	0,126	0,07	719	1,8	-0,126	10 <sup>-4</sup>

Различия в химической природе простых веществ отчетливо проявляются в их отношении к азотной кислоте. При окислении азотной кислотой углерод переходит в  $\text{CO}_2$ , германий – в германиевую кислоту, а олово – в оловянную кислоту:



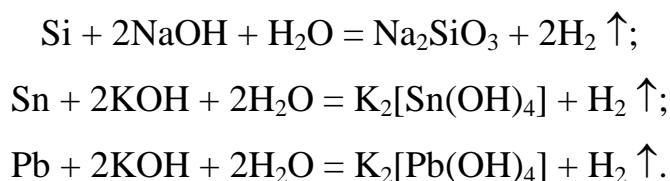
В разбавленной азотной кислоте олово ведет себя как металл, переходя в нитрат олова (II):



Свинец по отношению к  $\text{HNO}_3$  любой концентрации выступает как металл и образует в ней  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Кремний растворяется в смеси  $\text{HF}$  с  $\text{HNO}_3$ .

При нагревании кремний, олово и свинец взаимодействуют с водными растворами щелочей :

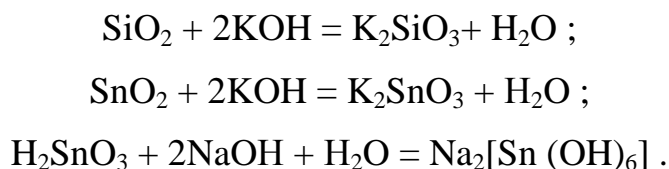


Германий растворяется в щелочах лишь в присутствии окислителей :

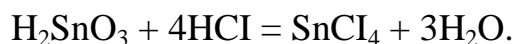
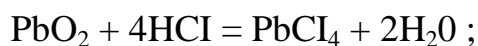


Элементы подгруппы образуют оксиды типа  $\text{RO}_2$  и  $\text{RO}$ , а водородные соединения – типа  $\text{RH}_4$ . Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидраты остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у германия, а основные – у свинца. От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений.

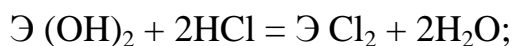
Кислотный характер оксидов и гидроксидов элементов подгруппы хорошо проявляется в их взаимодействии со щелочами :



Основной характер высших оксидов и гидратов элементов подгруппы подтверждается их взаимодействием с кислотами :

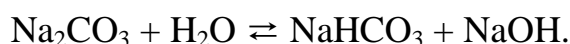


Степень окисления +2 наиболее характерна для свинца. Оксиды (II) углерода и кремния безразличны. Оксиды (II) и гидраты (II) германия, свинца и олова амфотерны. Они взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами :

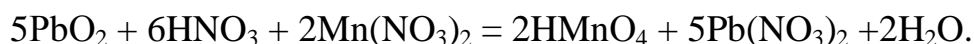


У производных  $\text{Pb}^{+2}$  преобладают основные, а у  $\text{Ge}^{+2}$  кислотные свойства.

Соли слабых угольной и кремниевой кислот в водных растворах подвергаются гидролизу. Например :



Соединения  $\text{Pb}^{+2}$  являются сильными окислителями :



Широко используемой качественной реакцией на соли угольной кислоты является их взаимодействие с сильными кислотами, в результате которого выделяется углекислый газ :



## **32.2. Экспериментальная часть**

### **32.2.1. Приборы и реактивы**

Тугоплавкие пробирки, горелки. Порошок древесного угля, оксид свинца (II) или (IV), ткань, гранулированный свинец и олово, кристаллические  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , 1н раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1н раствор  $\text{NaOH}$ , раствор  $\text{HNO}_3$

1:1, конц.  $\text{HNO}_3$  и конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 40 %-й раствор  $\text{NaOH}$ , насыщенный раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , раствор соли  $\text{Mn (II)}$ , раствор  $\text{SnCl}_4$ .

### ***32.2.2. Восстановительные свойства углерода***

Равные объемы порошков угля и оксида свинца смешать и поместить в тугоплавкую пробирку, закрепленную горизонтально в штативе. Пробирку хорошо прогреть и смесь прокалить. Закончить опыт, когда появится капелька расплавленного свинца. Объяснить наблюдаемое. Составить уравнение реакции.

### ***32.2.3. Гидролиз карбонатов и силикатов***

В три пробирки влить по 2 мл дистиллированной воды и по 2-3 капли раствора фенолфталеина. Затем ввести в первую пробирку несколько кристаллов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , во вторую – несколько кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ , а в третью – 5-6 капель раствора силиката натрия. Объяснить, почему окраска раствора различная. Составить уравнения реакций гидролиза взятых солей.

### ***32.2.4. Взаимодействие карбонатов и силикатов с растворами кислот***

В одну из четырех пробирок поместить  $\text{CaCO}_3$ , во вторую –  $\text{NaHCO}_3$ , в третью –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в четвертую – 5 мл концентрированного раствора силиката натрия. В каждую из первых трех пробирок добавить по 5-6 капель 1 н раствора  $\text{HCl}$ , а в четвертую – 3 мл 20 %-го раствора  $\text{HCl}$  и перемешать стеклянной палочкой.

Объяснить наблюдаемое явление. Составить уравнения соответствующих реакций.

### ***32.2.5. Огнестойкость ткани и целлюлозы, пропитанной силикатами***

Кусочек ткани (или фильтровальной бумаги) пропитать насыщенным раствором жидкого стекла. Продержав его в растворе 10-15 минут, сушить над пламенем горелки и, держа пинцетом, внести в пламя для испытания на огнестойкость. Для сравнения внести в пламя такой же кусочек этого материала без пропитки.

### ***32.2.6. Отношение олова и свинца к кислотам***

Испытать поведение олова и свинца в кислотах (HCl 1н, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1н, HNO<sub>3</sub> конц., HNO<sub>3</sub> раствор 1:1, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц.) на холоде и при нагревании. Для каждого опыта использовать гранулу металла и по 1-2 мл раствора кислот.

### ***32.2.7. Отношение олова и свинца к растворам щелочей***

Испытать поведение олова и свинца в 40 %-м растворе NaOH на холоде и при нагревании, используя для опыта по 1-2 мл раствора щелочи и по 1-2 гранулам металла.

### ***32.2.8. Получение гидроксида олова (IV) и исследование его амфотерности***

К раствору SnCl<sub>4</sub> прилить раствор аммиака. Полученный осадок испытать по отношению к соляной кислоте и избытку щелочи NaOH. Объяснить наблюдаемое. Составить уравнения реакций.

### ***32.2.9. Окислительные свойства соединений свинца (IV)***

(Работать под вытяжкой !) В пробирку с крупинкой диоксида свинца прилить 2-3 капли концентрированной азотной кислоты и смесь прокипя-



тить. Затем прибавить в пробирку 2-3 капли раствора соединения Mn (II). Смесь еще раз прокипятить. Дать раствору отстояться и наблюдать красно-фиолетовую окраску раствора (ион  $\text{MnO}_4^-$ ). Составить уравнение реакции.

### 32.3. Содержание отчета

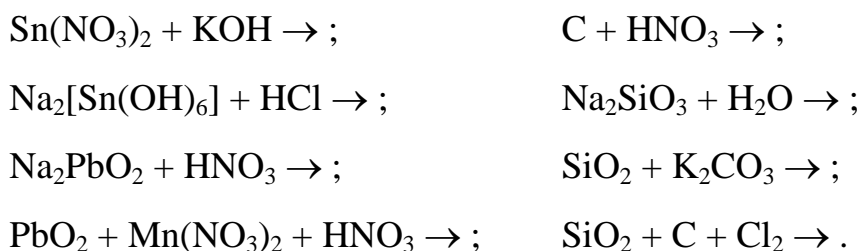
1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 32.4. Упражнения и задачи

1. После прохождения  $1 \text{ м}^3$  воздуха через раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  образовалось 2,64 г  $\text{BaCO}_3$ . Вычислить процентное содержание  $\text{CO}_2$  в воздухе.

2. Чем объясняется устойчивость свинца по отношению к разбавленной и умеренно концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и неустойчивость по отношению к концентрированным ее растворам (более 80 %) ?

3. Закончить уравнения реакций :



4. Из 54 г кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необходимо приготовить 10 %-й раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Сколько для этого надо воды ?

5. Чем объяснить способность молекулы CO выступать в качестве лиганда в комплексных соединениях ?

6. Как объяснить характер изменения устойчивой степени окисления в ряду C – Si – Ge – Sn – Pb ?

### 33. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 32\*

#### СВОЙСТВА БОРА, АЛЮМИНИЯ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы:** изучить химические свойства бора, алюминия, свойства соединений бора и алюминия, ознакомиться с легкими конструкционными сплавами на основе алюминия.

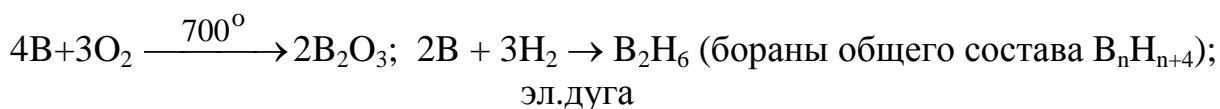
##### 33.1. Краткие теоретические сведения

Бор и алюминий – элементы главной подгруппы третьей группы периодической системы элементов. Физические свойства бора, алюминия и аналогов по подгруппе приведены в табл. 21.

Таблица 21

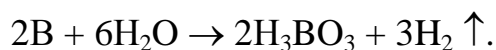
Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат}$ , нм	$I$ , кДж/моль	$E^0_{Me/Me^{n+}}$ , В	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{пл}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
B	+5	...2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	0,097	808	-	1,73	2573	+3, -3	3·10 <sup>-4</sup>
Al	+13	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	0,143	577	-1,66	2,70	933	+3	8,8
Ga	+31	...4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	0,139	579	-0,52	5,90	302,8	+3	1,5·10 <sup>-3</sup>
In	+49	...5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	0,166	558	-0,34	7,31	429	+3	1·10 <sup>-5</sup>
Tl	+81	...6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	0,171	589	-0,33	11,68	577	+1, +3	3·10 <sup>-4</sup>

При обычных условиях бор очень инертен. При нагревании активность его возрастает и он взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом, углеродом, водородом и металлами :

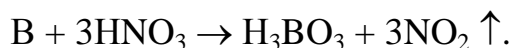




При температуре красного каления бор реагирует с водой :



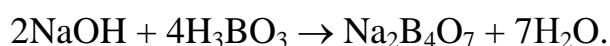
В разбавленных кислотах бор не растворяется. Азотная и серная (концентрированные) окисляют бор до борной кислоты :



Оксид бора обладает кислотными свойствами. При растворении в воде получаем слабую борную ортокислоту :

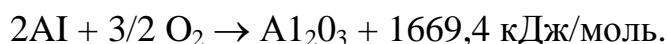


При обезвоживании борной кислоты, нагревая, получаем борную метакислоту  $\text{HBO}_2$ , тетраборную кислоту  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . При действии щелочей на борную ортокислоту получаем соли тетраборной кислоты:



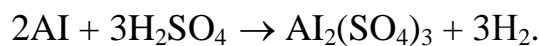
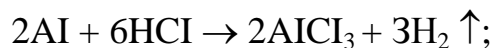
Карбид  $\text{B}_4\text{C}$  и нитрид бора  $\text{BN}$  обладают высокой температурой плавления и твердостью. Используются в качестве абразивных материалов. Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , используется при пайке и сварке металлов, в производстве эмалей, для изготовления лампового и оптического стекла. Добавление бора в сплавы придает им мелкозернистость, улучшает их механические свойства.

Алюминий очень активный металл, обладает большим сродством к кислороду. В результате окисления на его поверхности образуется оксидная пленка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сплошная и беспористая, плотно сцепленная с металлом, чем и объясняется его высокая стойкость в атмосферных условиях, в морской воде. Порошкообразный алюминий при нагревании энергично сгорает на воздухе :

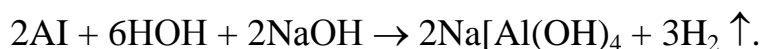


Алюминий, лишенный защитной пленки, энергично взаимодействует с водой, растворами соляной и серной кислот, вытесняя водород :

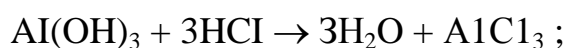
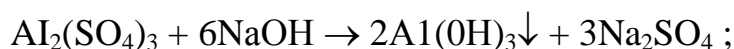




Оксид и гидроксид алюминия проявляют амфотерные свойства, поэтому алюминий хорошо растворяется в щелочах :



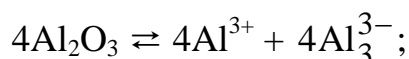
Гидроксид алюминия в воде практически не растворяется, но растворяется и в кислотах, и в щелочах :



Соли алюминия (кроме фосфатов, силикатов и некоторых других) хорошо растворимы в воде. В растворах они полностью или частично гидролизуются :

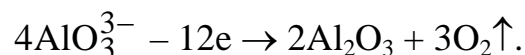
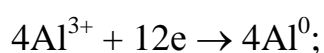


Получают алюминий при электролизе расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



на катоде (-)

на аноде (+)



Сплавы алюминия применяются в самолетостроении, ракетостроении, в промышленном и гражданском строительстве, судостроении, в химической промышленности (производство азотной кислоты), в электротехнике и радиотехнике. Алюминий применяется в производстве взрывчатых смесей, при получении тугоплавких металлов (W, Cr, Mo), для защиты металлов от коррозии. Искусственные рубины используются в качестве подшипников в часовых механизмах, в качестве основной составной части оптических излучателей – лазеров.

## **33.2. Экспериментальная часть**

### **33.2.1. Приборы и реактивы**

Горелка, спички. Растворы : 2 н HCl, 2н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 н HNO<sub>3</sub>, 2 н Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 2 н Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 2 н NaOH. Лакмус нейтральный. Концентрированные кислоты: HCl ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), HNO<sub>3</sub> ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). Сухие вещества: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, гранулы Al.

### **33.2.2. Получение борной ортокислоты**

В пробирку поместить немного буры Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и добавить 5-6 капель воды, подогреть. В насыщенный раствор буры внести 2-3 капли конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### **33.2.3. Гидролиз тетрабората натрия**

В пробирку с 5-6 каплями нейтрального раствора лакмуса добавить 3-4 капли раствора Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

### **33.2.4. Взаимодействие алюминия с кислотами**

а) В три пробирки внести по 5-6 капель 2н растворов кислот: соляной, серной, азотной. В каждую пробирку опустить по кусочку алюминия.

б) В три пробирки внести по 6-8 капель концентрированных кислот: соляной ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ), серной ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), азотной ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ). В каждую пробирку внести кусочек алюминия. Нагреть пробирки на водяной бане.

### **33.2.5. Растворение алюминия в водном растворе щелочи**

Внести в пробирку кусочек алюминия и добавить 5-6 капель воды. Нагреть пробирку и добавить 5-8 капель 2 н раствора едкого натра.

### **33.2.6. Гидроксид алюминия, его получение и свойства**

В две пробирки внести по 5-6 капель 2н раствора сульфата алюминия и добавить по каплям 2 н раствор едкого натра. В первую пробирку добавить 5-6 капель 2 н раствора серной кислоты, во вторую – 5-6 капель 2 н раствора едкого натра.

### **33.2.7. Гидролиз солей алюминия**

В пробирку внести 5-6 капель нейтрального раствора лакмуса и добавить 3-4 капли 2 н раствора сульфата алюминия.

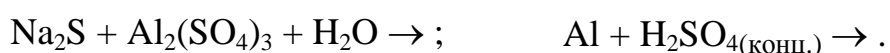
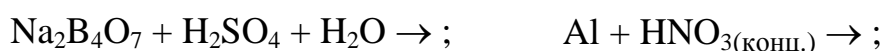
### **33.3. Содержание отчета**

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

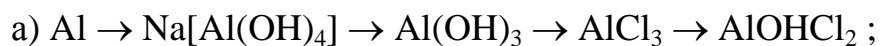
### **33.4. Задачи и упражнения для самостоятельной работы**

1. При работе гальванического элемента  $\text{Al}/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3//\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Cr}$  масса катода увеличилась на 31,2 г. Определить, на сколько уменьшилась масса анода.

2. Закончить уравнения реакций :



3. Осуществить следующие превращения :



### 34. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 33\*

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА, СУРЬМЫ, ВИСМУТА

**Цель работы:** изучить некоторые свойства соединений элементов главной подгруппы V группы.

### 34.1. Краткие теоретические сведения

Физические свойства простых веществ (табл.22), образованных элементами главной подгруппы V группы, изменяются так же, как и в ранее рассмотренных подгруппах.

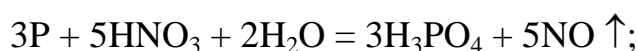
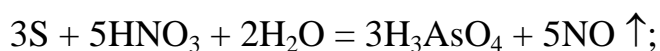
Таблица 22

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{ат},$ нм	$I,$ $\frac{кДж}{моль}$	$\rho \cdot 10^{-3},$ кг/м <sup>3</sup>	$T_{кип},$ К	$T_{пл},$ К	Степень окисления	В природе, мас. %
N	7	...2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	0,071	1400	0,00125	77	63	-3,0,+1,+2, +3,+4,+5	0,03
P	15	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	0,13	1013	2,7	553	317	-3,0,+3,+5	0,04
As	33	...4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	0,148	947	5,7	1090	885	-3,0,+3,+5	$1 \cdot 10^{-4}$
Sb	51	...5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	0,161	834	6,7	1900	903	-3,0,+3,+5	$5 \cdot 10^{-5}$
Bi	83	...6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	0,182	703	9,8	1700	544	0,+3,+5	$2 \cdot 10^{-5}$

С кислородом элементы подгруппы азота образуют оксиды общей формулы  $R_2O_3$  и  $R_2O_5$ , которым соответствуют кислородные кислоты типа  $HRO_2$  и  $HRO_3$ . По отношению к кислороду, сере, фтору, хлору элементы подгруппы азота наряду со степенью окисления +5 проявляют и степень окисления +3. Последняя более характерна для висмута.

С водородом элементы подгруппы азота образуют соединения типа  $RH_3$ , которые в водных растворах не образуют ионов водорода.

Элементы подгруппы азота можно отнести в основном к неметаллам, однако мышьяк и сурьма проявляют и металлические свойства, а у висмута они преобладают. Эта закономерность хорошо прослеживается при взаимодействии простых веществ с азотной кислотой. Фосфор, мышьяк и сурьма с концентрированной  $HNO_3$  образуют соответствующие кислоты:

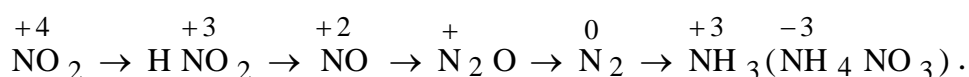


Висмут же в концентрированной  $HNO_3$  пассивируется, а с разбавленной – дает нитрат, т.е. ведет себя как металл:

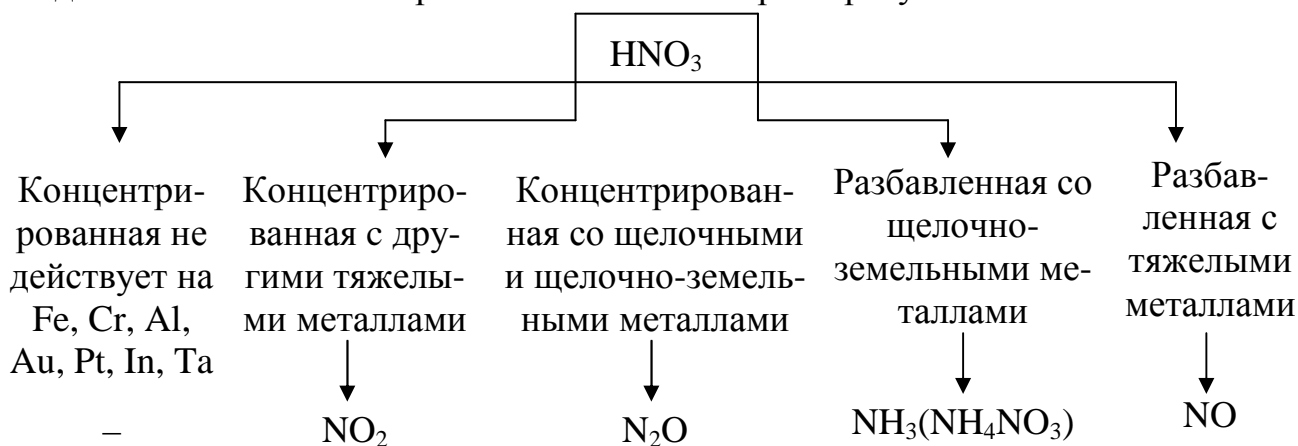


Соединения висмута (V) и азота(V) являются сильными окислителями.

Исключительной особенностью окислительных способностей азотной кислоты следует считать ее отношение к металлам. При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород, как правило, не выделяется, он окисляется, образуя воду. Кислота же в зависимости от концентрации и активности металла может восстанавливаться до соединений:

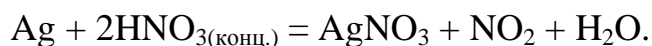


Восстановление азотной кислоты различной концентрации при взаимодействии с металлами разной активности характеризует схема:

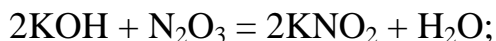




Например:



В ряду оксидов и гидроксидов элементов подгруппы азота, в которых элементы проявляют степень окисления +3, усиливается основной характер. Так,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  взаимодействуют с растворами щелочей, образуя нитриты, гидроксоарсенаты (III) и гидроксостибаты:



Наоборот,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  легко взаимодействует с кислотами, образуя соли  $\text{Bi}$  (III), а со щелочами практически не реагирует.

Оксиды и гидраты элементов со степенью окисления элемента +5 кислотны по химической природе. Им соответствуют анионные комплексы типа  $[\text{ЭO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{Э}(\text{OH})_6]^-$ , образующиеся при взаимодействии соответствующих соединений со щелочами. Например:



## ***34.2. Экспериментальная часть***

### ***34.2.1. Приборы и реактивы***

Набор тугоплавких пробирок и газоотводных трубок. Сухие вещества: хлорид аммония, гидроксид кальция, цинк, магний, медь, висмут, железо, лучинка. Растворы веществ: концентрированная азотная кислота; раствор  $\text{HNO}_3$  1:1; спиртовой раствор фенолфталеина; концентрированный и 1 н растворы соляной кислоты; 25 %-й раствор аммиака; йодная вода; 0,5 н раствор  $\text{KMnO}_4$ ; растворы соединений сурьмы (III) и висмута (III); 0,5 н раствор  $\text{MnSO}_4$ ; растворы висмутата(V) натрия; 40 %-й и 10 %-й растворы  $\text{NaOH}$ .

### 34.2.2. Получение аммиака из аммонийных солей и опыты с ним

В сухую пробирку всыпать тщательно перемешанную смесь равных объемов хлорида аммония и гидроксида кальция, закрыть пробкой с газоотводной трубкой и укрепить в штативе, как показано на рис.10. На газоотводную трубку надеть сухую пробирку для сбора  $\text{NH}_3$ . Смесь осторожно нагреть. После наполнения аммиаком осторожно, не переворачивая, снять пробирку и закрыть крышкой.

Аммиак растворить в воде, содержащей фенолфталеин. Для этого пробирку с аммиаком погрузить отверстием в ванну с водой. Объяснить наблюдаемое.

К отверстию газоотводной трубки (рис.10) поднести стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Объяснить наблюдаемое явление.

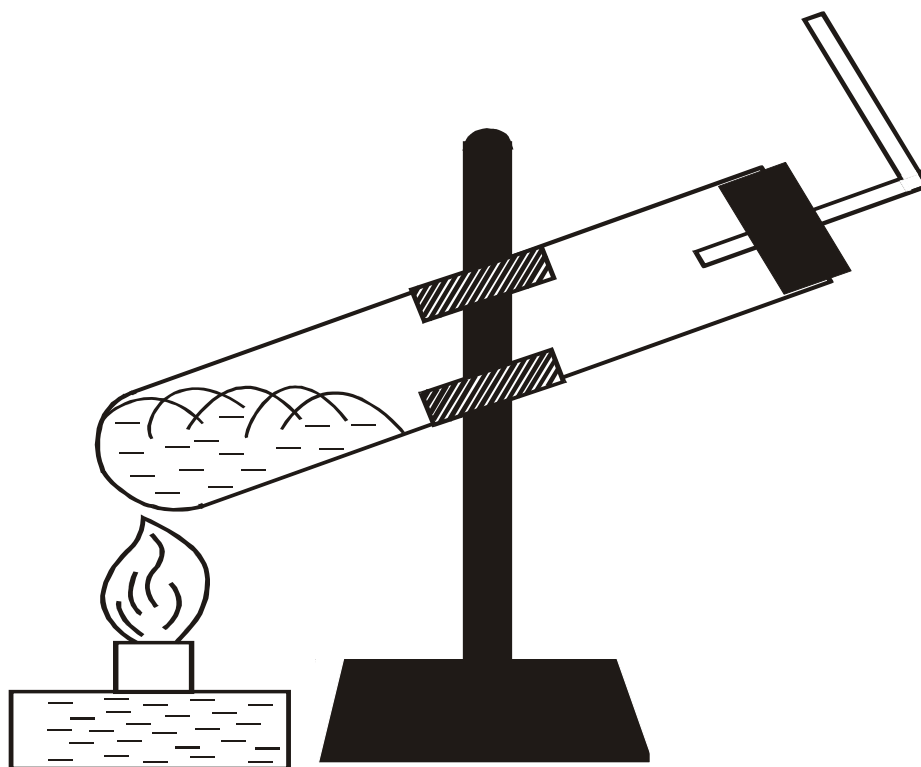


Рис.10

### ***34.2.3. Восстановительные свойства аммиака***

Внести в пробирку 3-4 капли йодной воды и 2-3 капли 25 %-го раствора аммиака. Йодная вода изменит окраску. Объяснить причину этого. Написать уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется йодом до свободного азота.

В пробирку внести 3-4 капли перманганата калия и 3-5 капель 25 %-го раствора аммиака. Слегка подогреть на пламени горелки. Объяснить наблюдаемое. Написать уравнение соответствующей реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а осадок представляет собой оксид марганца (IV)  $MnO_2$ .

### ***34.2.4. Реакция хлорида аммония с оксидом меди (II)***

Сильно нагреть маленькую полоску листовой меди, держа ее щипцами. По охлаждении исследовать металл, отметить изменение в цвете. Снова нагреть до накаливания. Затем посыпать немного твердого хлорида аммония на горячий металл и дать остыть. Наблюдаемое явление объяснить. Где находит применение эта реакция?

### ***34.2.5. Отношение азотной кислоты разной концентрации к простым веществам (тяга!)***

а) Положить маленькие кусочки магния, цинка, меди, висмута и железа в отдельные пробирки. Добавить по 10-15 капель концентрированной азотной кислоты. Прodelать то же, добавляя раствор азотной кислоты (1:1) к металлам.

б) В пробирку с концентрированной азотной кислотой внести тлеющую лучинку (углерод). Наблюдать ее воспламенение. Объяснить наблюдаемые явления, составить уравнения реакций.

### ***34.2.6. Окисление соединений сурьмы (III) (тяга!)***

К подкисленному раствору соединения Sb (III) прилить раствор иода. Объяснить исчезновение окраски.

### ***34.2.7. Окислительные свойства соединений висмута (V)***

К 3-4 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  прилить 2-3 капли раствора  $\text{MnSO}_4$  и внести стеклянной палочкой висмутат (V) натрия. Объяснить появление розово-малиновой окраски.

### ***34.2.8. Получение и сравнение химической природы гидроксидов сурьмы (III) и висмута (III)***

Получить гидроксиды сурьмы (III) и висмута (III) по обменной реакции. Установить, который из них амфотерен.

## ***34.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## ***34.4. Упражнения и задачи для самостоятельной работы***

1. Привести уравнения реакций и обосновать условия получения NO в промышленности и в лаборатории.
2. Как освободить кислород от примесей аммиака, аммиак – от примесей  $\text{CO}_2$ ?
3. Аммиачная вода первого сорта, выпускаемая заводами синтетического аммиака, содержит 25 % аммиака по массе. В каком ее количестве содержится 5 моль аммиака?

4. Газы в лаборатории часто сушат путем пропускания их через концентрированную серную кислоту. Почему этот способ не применим для осушения аммиака?

5. Как изменяется восстановительная активность в ряду As (III) – Sb (III) – Bi (III) и окислительная активность в ряду As (V) – Sb (V) – Bi (V) ?

6. Как изменяются энергии связи Э-Н и устойчивость молекул в ряду  $\text{H}_3\text{N} - \text{H}_3\text{P} - \text{H}_3\text{As} - \text{SbH}_3 - \text{BiH}_3$  ? Как изменяется в этом ряду сродство к протону и чем это объясняется ?

### 35. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 34\*

#### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КИСЛОРОДА. ВОДОРОДНЫЕ И КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

**Цель работы:** ознакомиться с получением и свойствами кислорода, а также с получением и свойствами некоторых соединений серы.

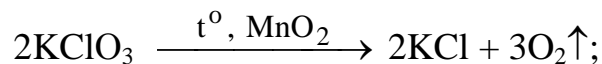
##### 35.1. Краткие теоретические сведения

Физические свойства в значительной мере определяют химический характер элементов (табл.23).

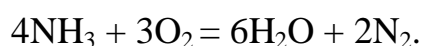
Таблица 23

Символ элемента	Заряд ядра	Электронная формула	$R_{\text{ат}}$ , нм	Э О	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$T_{\text{пл}}$ , К	Степень окисления	В природе, мас. %
O	+8	...2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	0,066	3,50	0,00143	54,2	-2, -1 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), +2 (OF <sub>2</sub> )	47
S	+16	...3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	0,104	2,60	2,07	392,3	-2, +4, +6	0,1

В лаборатории кислород получают разложением хлората калия в присутствии катализатора – оксида марганца (IV) или разложением перманганата калия:



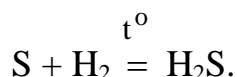
Важнейшее химическое свойство кислорода – способность образовывать оксиды со всеми элементами (они не получены только для первых трех инертных газов), а также взаимодействовать со сложными веществами, проявляя окислительные свойства.



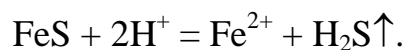
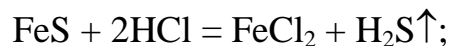
Кислород – эффективное средство интенсификации металлургических процессов. При задувании в доменную печь воздуха, обогащенного кислородом, значительно повышается температура пламени, в результате чего ускоряется процесс плавки и увеличивается производительность печи. В сталеплавильном производстве замена воздуха кислородом (полная или частичная) приводит не только к интенсификации этих процессов, но и к улучшению качества получаемых сталей.

Состав соединений серы, их характер отражены в табл.24.

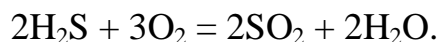
Сероводород может быть получен при соединении серы с водородом:



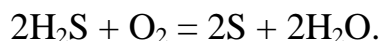
Но обычно его получают действием разбавленной HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на сульфид железа (II):



На воздухе сероводород горит голубым пламенем с образованием диоксида серы и воды:



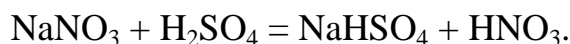
При недостатке кислорода образуется сера и вода:



Сероводород очень ядовит.

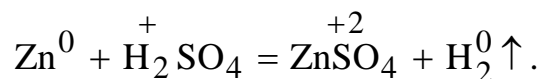
Степень окисления	Газообразные соединения	Водные растворы	Соли	Окислительно-восстановительные свойства
-2	H <sub>2</sub> S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ , $K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ сероводородная кислота	Na <sub>2</sub> S, CuS – сульфиды; NaHS, KHS – гидросульфиды	H <sub>2</sub> S проявляет только восстановительные свойства: $\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 = 2\text{HI} + \text{S}$
+4	SO <sub>2</sub>	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ , $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ сернистая кислота	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> – сульфиты; NaHSO <sub>3</sub> , Ca(HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – гидросульфиты	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> и ее соли – восстановительные: $2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$ и окислительные: $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
+6	SO <sub>3</sub>	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ серная кислота	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> – сульфаты; KHSO <sub>4</sub> , Ca(HSO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – гидросульфаты	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – только окислительные: $2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Концентрированная серная кислота обугливает органические вещества: сахар, бумагу, дерево, волокна и т.д., отнимая от них воду. Как сильная нелетучая кислота, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вытесняет из сухих солей другие кислоты. Например:



Очень важное химическое свойство H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – отношение ее к металлам. Разбавленная и концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> реагирует с ними различно.

Разбавленная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> окисляет своими ионами водорода только металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода. Например:

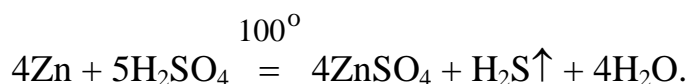
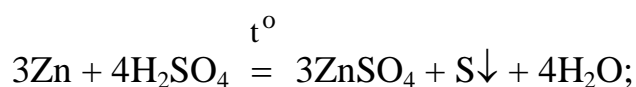


В этой реакции Zn<sup>0</sup> – восстановитель, а ионы H<sup>+</sup> – окислители.

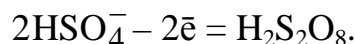
Концентрированная же  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является окислителем за счет серы со степенью окисления +6. Она окисляет металлы, стоящие в ряду напряжений до серебра включительно. Продукты ее восстановления могут быть различными в зависимости от активности металла и от условий (концентрация кислоты, температура). При взаимодействии с малоактивными металлами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  восстанавливается до  $\text{SO}_2$ :



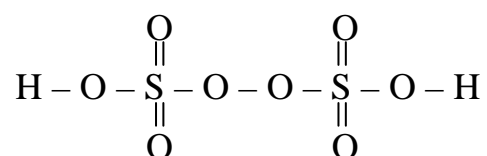
При взаимодействии с более активными металлами продуктами восстановления могут быть как  $\text{SO}_2$ , так и свободная сера и сероводород:



При электролизе 50 %-го раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на аноде разряжаются ионы  $\text{H}_2\text{SO}_4^-$ . Последние, теряя свои заряды, соединяются попарно и образуют пероксодвусерную или надсерную кислоту  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ :

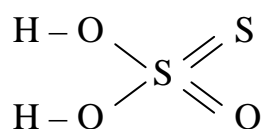


Строение ее выражается формулой:



Два атома кислорода образуют «цепочку», характерную для пероксидов. Такие кислоты получили название пероксикислот (надкислот). Все пероксикислоты обладают, подобно пероксидам, сильными окислительными свойствами.

Если прокипятить водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с серой и, отфильтровав излишек серы, оставить охлаждать, то из раствора выделяется новое вещество –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Это вещество – соль тиосерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :





Соли тиосерной кислоты называются тиосульфатами. Из них наиболее употребителен тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , известный под неправильным названием «гипосульфит».

## **35.2. Экспериментальная часть**

### **35.2.1. Приборы и реактивы**

Пробирки, железный штатив, прибор для получения сероводорода, тигли, лучины, горелки, синяя лакмусовая бумага, перманганат калия, хлорат калия, диоксид марганца, сульфид железа, сульфит натрия, медь (стружка), цинк (гранулированный и порошок), железо (стружка), сероводородная вода. Растворы: 0,5 н  $\text{KMnO}_4$ ; 0,5 н  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 2 н  $\text{HNO}_3$ ; 2 н и с плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 н и с плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$   $\text{HCl}$ ; 0,5 н  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ; 0,5 н  $\text{BaCl}_2$ ; 0,5 н  $\text{MnSO}_4$ ; 0,5 н  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

### **35.2.2. Получение кислорода**

а) Поместить в пробирку немного кристаллов перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , укрепить пробирку в штативе вертикально и подогреть ее пламенем горелки. Внести в пробирку тлеющую лучину и убедиться в выделении кислорода.

Разложение  $\text{KMnO}_4$  протекает по схеме



Подобрать коэффициенты к этому уравнению.

б) Поместить в пробирку немного кристаллов хлората калия  $\text{KClO}_3$  (бертолетовой соли), укрепить пробирку вертикально в штативе и нагревать в пламени горелки до полного расплавления соли. Внести в пробирку тлеющую лучинку. Обнаруживается ли присутствие кислорода? Отодвинуть горелку, внести в пробирку немного диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  и снова подогреть пробирку. Опять внести в пробирку тлеющую лучинку и убедиться в выделении кислорода.

Написать уравнение разложения  $\text{KClO}_3$  в присутствии  $\text{MnO}_2$ .

### 35.2.3. Сероводород и его свойства

а) Получение сероводорода и его горение. Пробирку, на 1/3 наполненную мелкими кусочками сульфида железа, закрепить в штативе. Добавить в нее 5-6 капель HCl (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>). Быстро закрыть пробирку пробкой с отводной трубкой. Выделяющийся газ зажечь у конца отводной трубки. Над пламенем горящего газа подержать смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумажку. Объяснить изменение ее цвета.

Написать уравнения реакций: 1) получения сероводорода; 2) его полного сгорания; 3) взаимодействия с водой газа, полученного при горении сероводорода.

Указать, какая из этих реакций относится к окислительно-восстановительным.

б) Восстановительные свойства сероводорода. В две пробирки внести: в первую – 5 капель перманганата калия и 2 капли 2 н раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, во вторую – столько же дихромата калия и той же кислоты. В каждую из пробирок добавлять по каплям сероводородную воду до изменения окраски каждого раствора и его помутнения вследствие выделения серы.

Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ион переходит в Mn<sup>2+</sup>, а Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>-ион – в 2Cr<sup>3+</sup>-ионы.

### 35.2.4. Получение малорастворимых сульфидов

В две пробирки внести отдельно по 3-4 капли растворов сульфата марганца и нитрата свинца. В каждый раствор добавить по 2-4 капли сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадков сульфида марганца и сульфида свинца. К полученным осадкам прибавить по 2-3 капли 2 н раствора азотной кислоты. Пользуясь величинами произведений растворимости (PP<sub>MnS</sub> = 2,5·10<sup>-10</sup> и PP<sub>PbS</sub> = 1·10<sup>-27</sup>), объяснить, какой сульфид растворился. Возможно ли его образование в кислой среде?

Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения сульфидов марганца и свинца. Указать их цвет.

Написать уравнение реакции растворения  $MnS$  в кислоте.

### **35.2.5. Восстановительные свойства сульфит-иона $SO_3^{2-}$**

В пробирку, содержащую 5-6 капель раствора  $KMnO_4$  и 3-4 капли 2 н раствора  $HCl$ , прибавить несколько кристалликов сульфита натрия  $Na_2SO_3$ . Отметить обесцвечивание раствора в связи с переходом иона  $MnO_4^-$  в ион  $Mn^{2+}$ . В какое соединение при этом перешел сульфит натрия? Добавив 1-2 капли 2 н раствора  $HNO_3$  и столько же раствора  $BaCl_2$ , убедиться в переходе иона  $SO_3^{2-}$  в ион  $SO_4^{2-}$ . Отметить наблюдаемые явления и написать уравнения всех протекающих реакций.

### **35.2.6. Взаимодействие серной кислоты с металлами**

а) Взаимодействие разбавленной  $H_2SO_4$  с металлами. В три пробирки внести по 5-8 капель 2 н раствора  $H_2SO_4$  и по 2 кусочка металлов: в первую – цинка, во вторую – железа, в третью – меди. Если реакция идет медленно, слегка подогреть пробирки пламенем горелки.

В каком случае реакция не идет? Почему? Написать уравнения протекающих реакций. Какой ион в этих реакциях является окислителем?

б) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с цинком. В тигелек поместить немного цинковой пыли и налить 5-10 капель конц.  $H_2SO_4$  (плотность  $1,84 \text{ г/см}^3$ ). Тигель нагреть пламенем горелки. К выделяющемуся газу над тиглем поднести фильтровальную бумагу, смоченную раствором  $Pb(NO_3)_2$  или  $Pb(CH_3COO)_2$ . Объяснить появление темного пятна на этой бумаге. Написать уравнения реакции взаимодействия конц.  $H_2SO_4$  с цинком с образованием: 1) сернистого газа; 2) серы; 3) сероводорода.

### 35.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 35.4. Вопросы и задачи для самостоятельной работы

1. Написать уравнения реакций гидролиза сульфидов:  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ .
2. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде:  
 $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{FeCl}_2 = ; \quad \text{H}_2\text{S} + \text{FeCl}_3 = ; \quad \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) + \text{Zn} = .$
3. Какие соединения называются тиосоединениями?
4. Какие свойства, окислительные или восстановительные, проявляет  $\text{H}_2\text{SO}_3$  при ее взаимодействии: а) с магнием; б) с сероводородом; в) с иодом? Какой из входящих в ее состав ионов обуславливает эти свойства в каждом из указанных случаев?
5. Через 100 мл 0,2 н раствора  $\text{NaOH}$  пропустили 448 мл  $\text{SO}_2$  (н.у.). Какая соль образовалась? Найти ее массу.
6. Сколько граммов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходимо для растворения 50 г ртути? Сколько из них пойдет на окисление ртути? Можно ли взять для растворения ртути разбавленную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
7. Одинаковое ли количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  потребуется для растворения 40 г никеля, если в одном случае взять концентрированную кислоту, а в другом – разбавленную ? Сколько граммов пойдет на окисление никеля в каждом случае?

## 36. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 35\*

### ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ ИОНОВ

*Цель работы:* ознакомиться с методикой проведения частных реакций на ионы.

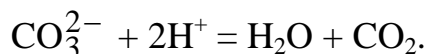
#### 36.1. Краткие теоретические сведения

Открытие составных частей исследуемого вещества производится по характерным свойствам соединения, полученного при химическом взаимодействии исследуемого вещества с реактивом. Реакция, протекающая между исследуемым веществом и реактивом с целью установления составных частей вещества, называется аналитической реакцией. Реактивом называется вещество, вступающее в химическое взаимодействие с исследуемым веществом. Например, реакция хлорида натрия с нитратом серебра с образованием белого аморфного осадка  $\text{AgCl}$  является аналитической реакцией на ионы  $\text{Cl}^-$ , а вещество  $\text{AgNO}_3$  служит реактивом на данный ион.

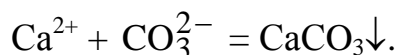
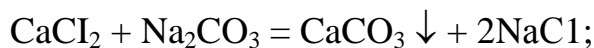
Аналитические реакции проводят "сухим" или "мокрым" путем. "Сухой" способ определения элемента основан на изменении окраски пламени при внесении в него соединения, содержащего данный элемент; или на изменении цвета перлов, полученных сплавлением исследуемого вещества с бурой.

Реакции, выполняемые "мокрым" путем, проводят в водных растворах, в которых исследуемое вещество находится в виде ионов.

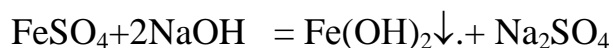
В качестве аналитической реакции обычно применяют реакции, протекающие с внешним эффектом: образованием или растворением осадка, выделением или поглощением газа, изменением окраски раствора и т.д. Например, реакция выделения бесцветного газа  $\text{CO}_2$ , не имеющего запаха, служит аналитической реакцией на ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ :



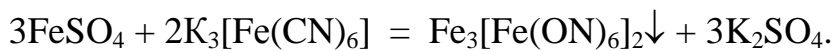
Аналитические реакции проводят при строго определенных условиях: рН раствора, концентрации и температуре. Например, реакцию между исследуемым веществом  $\text{CaCl}_2$  и реактивом  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с целью получения осадка следует проводить из нейтрального (рН = 7) или слабощелочного раствора  $\text{CaCl}_2$  (рН > 7):



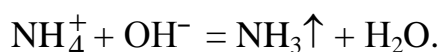
Аналитические реакции, выражающие характерные химические свойства данного иона, называются частными реакциями этого иона. Например, для ионов двухвалентного железа частными реакциями служат реакции взаимодействия этих ионов со щелочью с образованием светло-зеленого осадка гидроксида Fe (II) :



или взаимодействия с гексацианоферратом (III) калия с образованием синего осадка турбулевой сини :



Если реакция позволяет открыть данный ион в присутствии других ионов, то она называется специфической реакцией. Так, специфической (избирательной) реакцией на ион аммония  $\text{NH}_4^+$  служит реакция взаимодействия солей аммония со щелочью при нагревании :



## **36.2. Экспериментальная часть**

### **36.2.1. Приборы и реактивы**

Аппарат Киппа, штатив с пробирками, бумага лакмусовая (синяя и красная), растворы 0,5 н  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 2 н и конц.  $\text{HNO}_3$ , 2 н  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 2 н и насыщ.  $\text{NH}_4\text{CNS}$ , 2 н и крист.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,5 н  $\text{BaCl}_2$ , 1,0 %-й аммиачный раствор  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (диметилглиоксим), 0,5 н  $\text{FeSO}_4$ , 0,5 н  $\text{FeCl}_3$ , 0,5 н  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 0,5 н  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , 0,5 н  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 0,5 н  $\text{CoSO}_4$ , 0,5 н  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , 0,5 н  $\text{CuSO}_4$ , 0,5 н  $\text{NaOH}$ , 0,5 н  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,5 н  $\text{NaNO}_3$ , 0,5 н  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 н

NaCl, 0,5н NaF, 0,5н NiSO<sub>4</sub>, 3 %-й H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, 0,5 н Pb(CN<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 0,5 н AgNO<sub>3</sub>, 2 н и конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 н и конц. HCl, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH (изоамиловый спирт), 2 н и конц. CH<sub>3</sub>COOH, 0,5 н Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0,5 н ZnSO<sub>4</sub>.

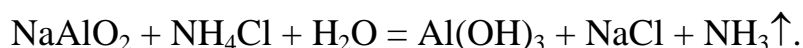
### **36.2.2. Частные реакции на катионы**

#### **36.2.2.1. Реакции катионов алюминия Al<sup>3+</sup>**

Ионы Al<sup>3+</sup> в водных растворах бесцветны.

а) Действие щелочи. К раствору Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> добавлять по каплям 2 н раствор NaOH до образования белого аморфного осадка Al(OH)<sub>3</sub>. Полученный осадок Al(OH)<sub>3</sub> разделить на две равные части. К одной прилить 2 н раствор NaOH до растворения осадка, а к другой добавить избыток 2 н раствора HCl. Составить уравнения реакций.

б) Действие хлорида аммония. К раствору алюмината натрия (из предыдущего опыта) добавить 0,2-0,3 г сухого хлорида аммония. Смесь взболтать, а затем нагреть до кипения. При этом выпадает белый аморфный осадок Al(OH)<sub>3</sub> и выделяется бесцветный газ с резким запахом аммиака:



#### **36.2.2.2. Реакция катионов аммония**

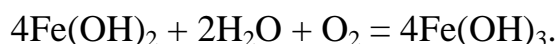
Ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в водных растворах бесцветны.

К 5-6 каплям раствора NH<sub>4</sub>Cl прилить 7-8 капель 2 н раствора NaOH. Смесь нагреть до кипения. К отверстию пробирки, не касаясь стенок, поднести красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. Лакмусовая бумажка синееет (см. уравнение в теоретической части).

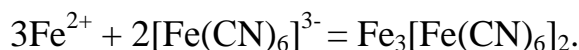
#### **36.2.2.3. Реакции катиона железа (II)**

Ионы Fe<sup>2+</sup> в водных растворах имеют светло-зеленую окраску.

а) Действие щелочи. К раствору FeSO<sub>4</sub> добавить несколько капель 2 н раствора NaOH. Выпадает светло-зеленый осадок Fe(OH)<sub>2</sub>, который кислородом воздуха окисляется до бурого Fe(OH)<sub>3</sub> :



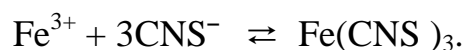
б) Действие гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . К раствору  $FeSO_4$ , подкисленному 1-2 каплями 2 н раствора  $HCl$ , добавить 5-8 капель раствора красной кровяной соли. Образуется осадок турнбулевой сини:



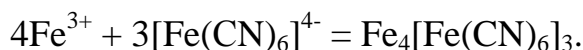
#### 36.2.2.4. Реакции катионов железа (III)

Водные растворы солей  $Fe^{3+}$  имеют желтую или слабо-бурую окраску.

а) Действие роданида аммония  $NH_4CNS$ . К раствору соли  $FeCl_3$  добавить несколько капель 2н раствора роданида аммония до появления темно-красной окраски раствора:



б) Действие гексацианоферрата (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ . К раствору  $FeCl_3$ , подкисленному 1-2 каплями 2 н раствора  $H_2SO_4$ , добавить несколько капель раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$  до образования темно-синего осадка берлинской лазури:



#### 36.2.2.5. Реакция катионов кобальта $Co^{2+}$

Безводные соли кобальта – синего цвета, кристаллогидраты и разбавленные растворы – розового цвета.

К раствору  $CoSO_4$  прилить равный объем насыщенного раствора  $NH_4CNS$  и несколько капель изоамилового спирта. Смесь хорошо взболтать, слой изоамилового спирта окрашивается в синий цвет вследствие образования комплексного соединения :



При наличии ионов  $Fe^{3+}$  раствор окрашивается в темно-красный цвет, поэтому их связывают фторидом в бесцветный комплекс  $[FeF_6]^{3-}$ . Реакцию используют для открытия ионов  $Co^{2+}$ .

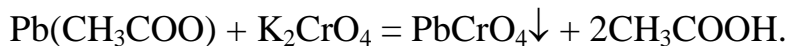




### 36.2.2.9. Реакция катионов свинца $Pb^{2+}$

Водные растворы ионов  $Pb^{2+}$  бесцветны.

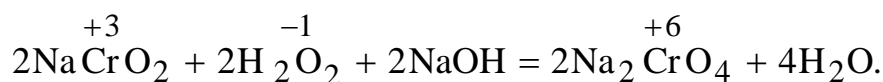
К раствору ацетата  $Pb(CH_3COO)_2$  добавить раствор  $K_2CrO_4$  до образования желтого осадка  $PbCrO_4$ , растворяемого в щелочах :



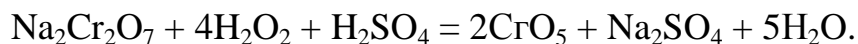
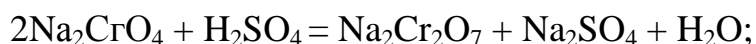
### 36.2.2.10. Реакции катионов хрома (III)

Ионы  $Cr^{3+}$  окрашивают водные растворы в темно-зеленый цвет.

В пробирку налить 4-5 капель раствора соли  $Cr_2(SO_4)_3$  и 8-10 капель 2н раствора  $NaOH$  до полного растворения выпавшего вначале осадка  $Cr(OH)_3$ . Затем прибавить несколько капель 3 %-го раствора  $H_2O_2$ . Раствор хорошо взболтать. Появление желтой окраски раствора указывает на полное окисление ионов  $Cr^{3+}$  до  $CrO_4^{2-}$  :



Затем в эту же пробирку добавить 3-5 капель концентрированной  $H_2SO_4$  до кислой реакции. Пробирку охладить и добавить 5-6 капель изоамилового спирта и 2-3 капли 3 %-го раствора  $H_2O_2$ . Хорошо перемешать раствор. Окрашивание слоя изоамилового спирта в синий цвет указывает на образование пероксида хрома:



Реакция позволяет обнаружить ионы  $Cr^{3+}$  в присутствии катионов  $Al^{3+}$  и  $Zn^{2+}$ .

### 36.2.2.11. Реакция катионов цинка

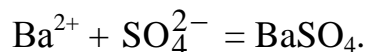
Ионы  $Zn^{2+}$  в водных растворах бесцветны.

Через раствор  $ZnSO_4$ , подкисленный уксусной кислотой, пропустить из аппарата Киппа сероводород до образования белого осадка  $ZnS$ , растворимого в  $HCl$ .

### **36.2.3. Частные реакции на анионы**

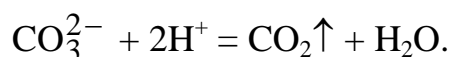
#### **36.2.3.1. Реакция на сульфат-ионы**

К раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  добавить несколько капель раствора  $\text{BaCl}_2$ . Выпадает белый осадок, нерастворимый в кислотах :



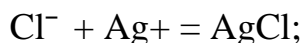
#### **36.2.3.2. Реакция на карбонат-ионы**

К раствору  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавить по каплям 2 н раствор  $\text{HCl}$ . Наблюдать выделение пузырьков бесцветного газа  $\text{CO}_2$  :

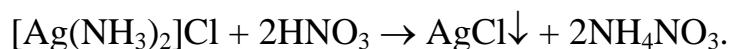


#### **36.2.3.3. Реакция на хлорид-ионы**

К раствору  $\text{NaCl}$  добавить несколько капель раствора  $\text{AgNO}_3$  до образования белого аморфного осадка  $\text{AgCl}$ , растворимого в водном растворе аммиака:

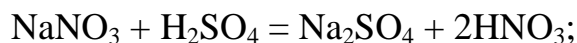


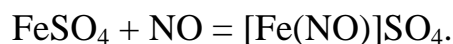
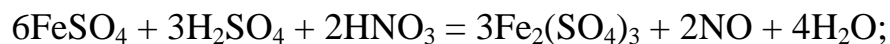
При подкислении исследуемого раствора азотной кислотой комплекс разрушается и снова выпадает белый осадок  $\text{AgCl}$  :



#### **36.2.3.4. Реакция на нитрат-ионы**

К раствору  $\text{FeSO}_4$  добавить 7-8 капель раствора  $\text{NaNO}_3$ , затем осторожно, по каплям прилить 3-5 капель концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На границе соприкосновения слоев наблюдается появление бурого кольца состава  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ :





### ***36.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

## **37. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 36\***

### **ОБЩИЙ ХОД АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА**

***Цель работы:*** – ознакомиться с общим ходом анализа вещества, определением химического состава вещества.

#### ***37.1. Теоретическая часть***

Общий ход анализа вещества состоит из следующих последовательных этапов: предварительные испытания, растворение, открытие катионов и анионов.

К предварительным испытаниям относят определение цвета твердого вещества и окраски пламени спиртовки. Это дает только ориентировочное указание на присутствие некоторых ионов в исследуемом веществе (см. табл. 25).

Затем вещество измельчают в ступке до получения мелкого порошка и испытывают его растворимость сначала в воде, а затем в 2 н и концентрированной соляной, серной и азотной кислотах. Для испытания на растворимость берут 0,1-0,2 г исследуемого вещества на 2-3 мл растворителя.

Катионы	Цвет кристаллов	Катионы	Окраска пламени
$\text{Cu}^{2+}$	Синий	$\text{Na}^+$	Желтая
$\text{Ni}^{2+}$	Зеленый	$\text{K}^+$	Фиолетовая
$\text{Fe}^{2+}$	Светло-зеленый	$\text{Ca}^{2+}$	Кирпично-красная
$\text{Fe}^{3+}$	Желтый	$\text{Ba}^{2+}$	Желто-зеленая
$\text{Cr}^{3+}$	Сине-фиолетовый	$\text{Cu}^{2+}$	Зеленая
$\text{Mn}^{2+}$	Бледно-розовый	$\text{Pb}^{2+}$	Голубая
$\text{Co}^{2+}$	Ярко-розовый	$\text{Sb}^{3+}$	Голубая
$\text{NH}_4^+$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ba}^{2+}$	Белый		

Если вещество в воде полностью растворяется, тогда 0,6-1,0 г исследуемого вещества растворяют в 8-12 мл воды. Отмечают окраску полученного раствора, что дает возможность предположить присутствие некоторых окрашенных катионов –  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Затем определяют реакцию раствора с помощью лакмусовой бумаги. Щелочная реакция раствора указывает на присутствие оснований ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и др.) или солей сильных оснований и слабых кислот ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ).

Кислая реакция обусловлена присутствием кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) или солей слабых оснований и сильных кислот ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ). Нейтральная реакция раствора указывает на присутствие солей сильных оснований и сильных кислот ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) и солей слабых оснований и слабых кислот  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

В полученном растворе исследуемого вещества производят обнаружение катионов и анионов дробным и систематическим способами. Дробный анализ заключается в том, что берут небольшую порцию исследуемого раствора (0,3-0,5 мл) и к этому раствору добавляют несколько капель рас-

твора реактива. Положительная реакция на данный ион указывает на присутствие соответствующего иона.

Систематический анализ основан на проведении ряда последовательных реакций отделения данного иона от сопутствующих ему ионов, а затем открытию соответствующего иона. Для систематического анализа широко применяют групповые реактивы, действующие на группу катионов или анионов. Например, карбонат аммония осаждает ионы  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  в виде  $\text{BaCO}_3$ , а катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  этим реактивом не осаждаются, поэтому их легко отделить от первых катионов.

Анализ приготовленного раствора исследуемого вещества начинают с обнаружения катионов, так как установление присутствия некоторых из них позволяет сделать предположение об отсутствии ряда анионов и тем самым облегчает и упрощает ход анализа.

Открытие катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  производят дробным анализом из определенной порции исследуемого раствора, а для обнаружения катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  следует использовать систематический анализ. Учитывая, что контрольная задача содержит только одну соль, состоящую из одного-двух катионов и одного аниона, анализ можно проводить дробным методом.

После открытия катионов можно приступать к обнаружению анионов. Так, например, если вещество в воде полностью растворяется и обнаружены катионы  $\text{Pb}$ , то можно сделать вывод об отсутствии анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ; могут присутствовать только анионы  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , поэтому производят дробный анализ только на соответствующие анионы.

Сделав выводы об отсутствии некоторых анионов в исследуемом растворе, приступают к открытию тех анионов, присутствие которых возможно. Открытие анионов ведут дробным методом из отдельных порций раствора, полученного после растворения исследуемого вещества.

Обнаружив катионы и анионы, составляют химическую формулу исследуемого вещества. Например, при решении контрольной задачи обнаружены следующие ионы:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Следовательно, это двойная соль серной кислоты – соль Мора, химическая формула которой  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ .

## **37.2. Экспериментальная часть**

### **37.2.1. Необходимые приборы, посуда и реактивы**

приведены в работе 35 "Частные реакции ионов".

### **37.2.2. Последовательность работы**

1. Каждый студент должен получить у преподавателя контрольную задачу.
2. Внимательно рассмотреть кристаллы исследуемого вещества, отметить цвет кристаллов и сделать предположение о присутствии некоторых катионов (см.табл.25).
3. Ушко нихромовой проволоки смочить 2 н раствором  $\text{HCl}$ , а затем сильно прокалить на пламени спиртовки. Взять ушко проволоки, немного исследуемого вещества и внести в бесцветное пламя спиртовки. Окраска пламени позволяет предположить присутствие соответствующих катионов (см. табл. 25).
4. В пробирку поместить 0,5-1,0 г исследуемого вещества и растворить в 10-15 мл воды.
5. Отметить окраску полученного раствора и сделать предположение о присутствии или отсутствии соответствующих катионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ).
6. Отметить реакцию раствора исследуемого вещества с помощью синей и красной лакмусовой бумаги и сделать вывод о возможности присутствия и отсутствия соответствующих типов солей.
7. Открытие ионов провести дробным анализом. Сначала открыть катионы  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , а затем –

анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Для этого в чистую пробирку поместить 6-10 капель раствора исследуемого вещества, а затем добавить 3-5 капель раствора реактива на соответствующий ион (см. работу 35 "Частные реакции ионов") и отметить внешний эффект реакции, на основании которого сделать вывод о присутствии или отсутствии соответствующих ионов.

8. Обнаружив катионы, сделать предположение о присутствии или отсутствии некоторых анионов (см.табл. "Растворимость в воде солей и оснований при 18°C [5]). Открытие анионов провести дробным анализом.

9. Обнаружив катионы и анионы в контрольном задании, составить химическую формулу исследуемого вещества.

10. Проверить у преподавателя правильность решения контрольной задачи.

11. Если задача решена правильно, составить отчет о проделанной работе по форме (табл. 26).

Таблица 26

Проводимая операция	Наблюдения	Выводы
Наблюдение цвета кристаллов		
Окраска пламени		
Растворимость		
РН раствора		
Частные реакции :		
а) на катионы		
б) на анионы		
Химическая формула вещества		

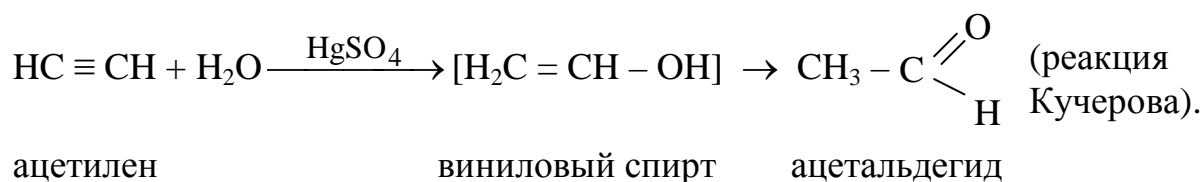
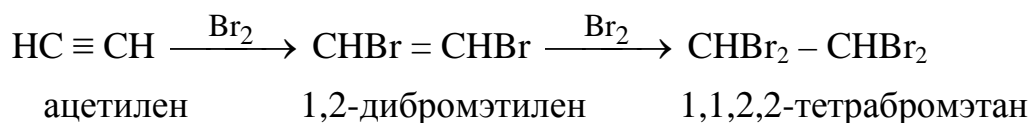
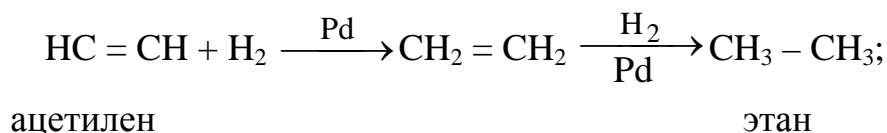
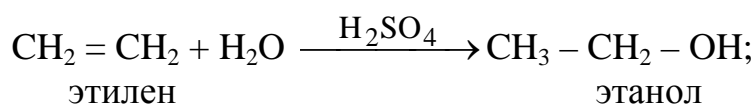
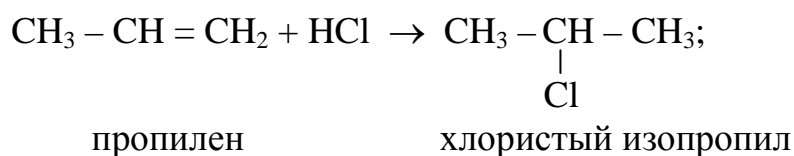
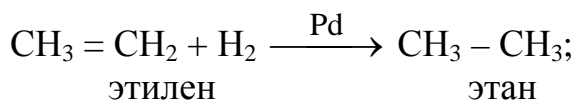
### 37.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

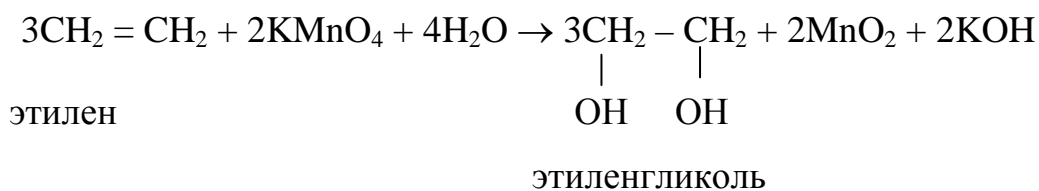




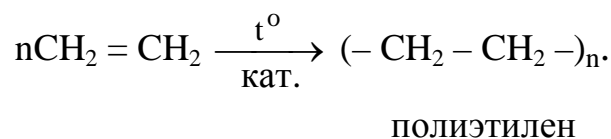
Поскольку  $\sigma$ -связь прочнее  $\pi$ -связи, непредельные углеводороды значительно более реакционноспособны, чем предельные. Так, они легко участвуют в реакциях присоединения ( в отличие от предельных соединений):



Кроме этого, непредельные соединения легко окисляются:



и полимеризуются:



Названия углеводородов образуются от корня, происходящего чаще всего от греческого или латинского числительного, и соответствующего окончания, что отражено в табл. 27.

Таблица 27

Число атомов	Корень	Окончание		
		предельные	этиленовые	ацетиленовые
1	мет-	-ан	-ен	-ин
2	эт -			
3	проп -			
4	бут-			
5	пент-			
6	гекс-			
7	гект-			
8	окт-			
9	нон-			
10	дек-			

Общие формулы углеводородов:

предельных –  $C_nH_{2n+2}$ ; этиленовых –  $C_nH_{2n}$ ; ацетиленовых –  $C_nH_{2n-2}$ .

## **38.2. Экспериментальная часть**

### **38.2.1. Приборы и реактивы**

Пробирка с газоотводной трубкой, круглодонная колба емкостью 50 мл, капельная воронка, этиловый спирт, концентрированная серная кислота, 1 %-й раствор  $KMnO_4$ , бромная вода, карбид кальция.

### **38.2.2. Получение этилена и его свойства**

В пробирку налить 1-2 мл этилового спирта и 5 мл  $H_2SO_4$  (конц.),  $\rho=1,84$ . Пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой, укрепить в

штативе наклонно и опустить конец газоотводной трубки в пробирку с бромной водой. Осторожно подогреть смесь спирта и кислоты, наблюдать обесцвечивание бромной воды. Переместить конец газоотводной трубки в пробирку со слабо окрашенным раствором  $\text{KMnO}_4$  и наблюдать его обесцвечивание. Написать уравнения реакций и сделать вывод о прочности данной связи.

### 38.2.3. Получение ацетилена и его свойства

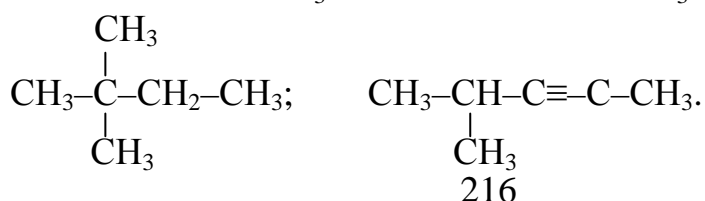
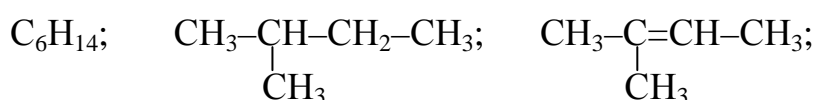
В небольшую колбу, укрепленную в штативе, поместить кусочек карбида кальция и закрыть колбу пробкой с газоотводной трубкой и капельной воронкой. Налить в воронку воды и выпустить несколько капель на  $\text{CaC}_2$ . Пропустить выделяющийся газ через пробирку с бромной водой и наблюдать ее обесцвечивание. Написать уравнения происходящих реакций и сделать вывод о прочности тройной связи.

### 38.3. Содержание отчета

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### 38.4. Вопросы для самостоятельной работы

1. Какие вещества называются углеводородами ?
2. В чем особенности органических соединений ?
3. Как классифицируются органические вещества и, в частности, углеводороды ?
4. Назвать следующие вещества :

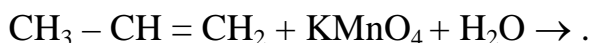
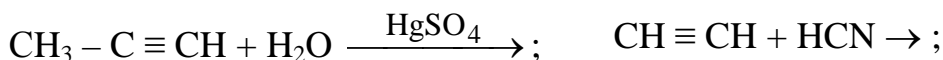
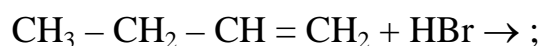
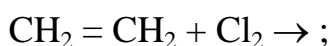


5. Перечислить виды изомерии и привести конкретные примеры для каждого вида.

6. Почему для предельных соединений характерны реакции замещения и деструкции ?

7. Чем  $\sigma$ -связь отличается от  $\pi$ -связи и в каком случае она образуется?

8. Дописать реакции:



9. Почему двойные связи в молекуле бензола химически более инертны, чем в молекуле этилена ?

## 39. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 38\* ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

**Цель работы:** ознакомиться с получением, свойствами и применением полимеров и пластмасс.

### *39.1. Краткие теоретические сведения*

Высокомолекулярными соединениями (полимерами) называются сложные вещества с большой молекулярной массой, молекулы которых построены из монотонно повторяющихся элементарных звеньев. Существует два пути получения полимеров: а) реакция полимеризации – процесс образования полимеров из низкомолекулярных веществ (мономеров) за счет образования новых ковалентных связей между молекулами мономера без выделения побочных низкомолекулярных веществ; б) реакция поликонденсации – процесс образования полимера из мономеров, содержащих несколько функциональных групп, сопровождающийся выделением низкомолекуляр-

ных веществ (воды, галоидводородов, аммиака). Полимеры разделяют на природные (целлюлоза, крахмал, шерсть, белки) и синтетические (полиэтилен, полистирол, полихлорвинил, полиметилметакрилат, капрон, лавсан и др.). По механическим свойствам полимеры делят на эластичные и пластичные. На основе полимеров получают пластмассы – сложные многокомпонентные композиции, обладающие рядом технических свойств. Кроме полимерной основы в состав пластмасс входят: наполнители (тальк, асбест, опилки, ткани, бумага, стружка); пластификаторы (эферы фталевой кислоты, камфора, некоторые масла), стабилизаторы, антиоксиданты, красители.

Различают пластмассы термопластичные (допускающие многократное плавление) и термореактивные, которые при нагревании не размягчаются. Отдельно можно выделить каучуки – эластичные полимеры, которые при специальной обработке (вулканизации) образуют резину, а также волокна натуральные (хлопковые, льняные), химические (вискозные) и синтетические (капрон, нейлон, лавсан, хлорин, нитрон). Области применения полимеров и пластмасс весьма разнообразны, что объясняется возможностью целенаправленного изменения свойств полимера путем изменения сырья, технологии получения и введения различных добавок. Во многих случаях, благодаря низкому удельному весу, неэлектропроводности, специфическим механическим свойствам, легкости переработки в изделие и привлекательному внешнему виду, полимеры и пластмассы на их основе успешно конкурируют с металлами.

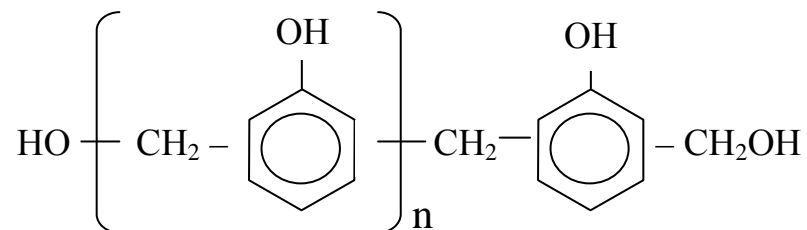
## ***39.2. Экспериментальная часть***

### ***39.2.1. Приборы и реактивы***

Пробирки, фарфоровая чашка, сушильный шкаф, фенол, формалин, соляная кислота (1:1), раствор аммиака (конц.).

### ***39.2.2. Получение новолачной фенолформальдегидной смолы***

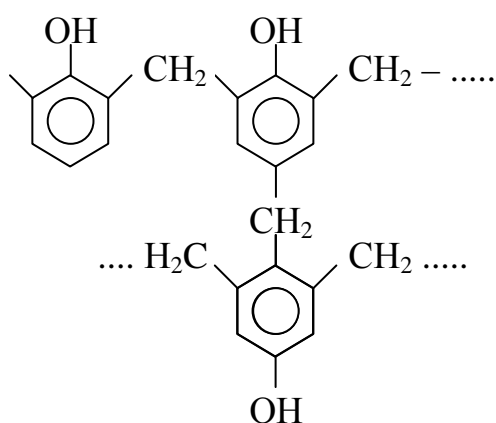
Поместить в пробирку 2,5 г фенола, добавить 5 мл формалина (40 % раствора формальдегида) и 5-6 капель соляной кислоты (1:1). Смесь нагреть до помутнения, охладить, слить водный слой и вылить смолу на картон. В результате образуется линейный полимер следующего строения :



Составить схему реакции.

### 39.2.3. Получение резольной фенолформальдегидной смолы

Поместить в пробирку 2 г фенола, добавить 5 мл формалина и 1 мл раствора аммиака. Осторожно нагреть пробирку до начала реакции и помутнения смеси. После охлаждения слить верхний слой, смолу желто-коричневого цвета влить в фарфоровую чашку и поместить в сушильный шкаф при температуре 130-140°C. Через некоторое время жидкая смола превратится в твердую массу. Получается пространственный полимер следующего строения:



Почему смола застывает при нагревании ? Составить схему реакции.

### ***39.3. Содержание отчета***

1. Название и цель лабораторной работы.
2. Название и краткое содержание опытов.
3. Уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.
4. Наблюдения и выводы по каждому опыту.

### ***39.4. Вопросы для самостоятельной работы***

1. Что такое полимеры и мономеры ?
2. Какие вещества могут полимеризоваться ?
3. Что такое полимеризация и поликонденсация ?
4. Как классифицируют полимеры: а) по химической природе; б) по механическим свойствам; в) по происхождению; г) по отношению к нагреванию ?
5. Написать реакцию получения: а) полистирола; б) поликапролактама; в) полиметилметакрилата.
6. Что такое средняя молекулярная масса полимера ?
7. Чем отличаются пластмасса и полимер ?
8. Где применяются пластмассы, каучуки, искусственные волокна ?
9. Как из каучука получают резину ?



## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия. - Донецк: Химия, 1988. - 719 с.
2. Лучинский Г.П. Курс химии. - М.: Высш. шк., 1985. - 416 с.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. - Л.: Химия, 1980. -  
- 279 с.
4. Задачник по общей химии для металлургов: Учеб. пособие для вузов /  
Под ред. В.Т. Коршунова. - М.: Высш. шк., 1974. - 255 с.
5. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З.Г. Васильева,  
А.А. Грановская, А.А. Таперова. - М.: Химия, 1979. - 336 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Общая часть . . . . .	3
2. Лабораторная работа 1. Химические свойства оксидов, оснований, кислот и солей . . . . .	7
3. Лабораторная работа 2. Определение эквивалентной массы металла . . . . .	10
4. Лабораторная работа 3. Определение молекулярной массы газа . .	15
5. Лабораторная работа 4. Тепловой эффект химической реакции . . .	19
6. Лабораторная работа 5. Скорость химической реакции . . . . .	24
7. Лабораторная работа 6. Катализатор. Смещение химического равновесия . . . . .	29
8. Лабораторная работа 7. Приготовление растворов заданной концентрации . . . . .	33
9. Лабораторная работа 8. Электролитическая диссоциация. Ионообменные реакции . . . . .	40
10. Лабораторная работа 9. Диссоциация воды. Водородный показатель. рН-метрия. гидролиз солей . . . . .	47
11. Лабораторная работа 10. Окислительно-восстановительные реакции . . . . .	56
12. Лабораторная работа 11. Гальванический элемент . . . . .	61
13. Лабораторная работа 12. Коррозия металлов . . . . .	66
14. Лабораторная работа 13. Электролиз растворов солей . . . . .	70
15. Лабораторная работа 14. Получение и свойства комплексных соединений . . . . .	77
16. Лабораторная работа 15. Химические свойства металлов . . . . .	83
17. Лабораторная работа 16. Свойства кислородных соединений металлов . . . . .	89
18. Лабораторная работа 17. Химические свойства полупроводнико- вых материалов . . . . .	94
19. Лабораторная работа 18. Химические свойства легких конструкционных материалов . . . . .	107

	Стр.
20. Лабораторная работа 19. Химические свойства хрома и марганца . . . . .	113
21. Лабораторная работа 20. Химические свойства тяжелых конструкционных материалов . . . . .	119
22. Лабораторная работа 21. Химические свойства электротехнических материалов . . . . .	125
23. Лабораторная работа 22. Основные типы химических реакций . .	131
24. Лабораторная работа 23. Растворимость веществ . . . . .	134
25. Лабораторная работа 24. Коллоидные растворы . . . . .	139
26. Лабораторная работа 25. Определение жесткости воды . . . . .	144
27. Лабораторная работа 26. Химические свойства элементов подгрупп титана, ванадия и их соединений. . . . .	149
28. Лабораторная работа 27. Свойства хрома и его соединений . . . .	154
29. Лабораторная работа 28. Свойства марганца и его соединений . .	159
30. Лабораторная работа 29. Химические свойства элементов семейства железа и их соединений . . . . .	163
31. Лабораторная работа 30. Химические свойства меди, цинка и их соединений . . . . .	169
32. Лабораторная работа 31. Свойства углерода, кремния, олова, свинца и их соединений . . . . .	176
33. Лабораторная работа 32. Свойства бора, алюминия и их соединений . . . . .	182
34. Лабораторная работа 33. Химические свойства соединений азота, сурьмы, висмута . . . . .	187
35. Лабораторная работа 34. Получение и свойства кислорода. Водородные и кислородные соединения серы . . . . .	193
36. Лабораторная работа 35. Частные реакции ионов . . . . .	201
37. Лабораторная работа 36. Общий ход анализа вещества . . . . .	208
38. Лабораторная работа 37. Предельные и непредельные углеводороды . . . . .	213
39. Лабораторная работа 38. Получение и свойства полимеров	217
Список рекомендуемой литературы . . . . .	221

Учебное издание

АВДЕЕНКО АНАТОЛИЙ ПЕТРОВИЧ,  
ЕВГРАФОВА НАТАЛЬЯ ИВАНОВНА,  
АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ БАКЛАНОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
ПО ХИМИИ  
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор ХАХИНА НЕЛЛИ АЛЕКСАНДРОВНА

Подп. к печати

Формат 60х90/16.

Ризограф. печать.

Усл. печ. л. 14,0 Уч.-изд. л. 10,18.

Тираж 250 экз.

Зак. №

---

ДГМА. 84313, Краматорск, ул.Шкадинова, 72