

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО Дальневосточный ГАУ)
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А.П. Пакурина, Ж.А. Димиденко

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Благовещенск
Издательство
Дальневосточного государственного аграрного университета
2018

УДК 54(075)
ББК 24.1я7
П13

Рецензенты:

*Перепёлкина Любовь Ивановна, д-р с.-х. наук, проф.,
ФГБОУ ВО Дальневосточный ГАУ;
Захарова Елена Викторовна, канд. биол. наук, доц.,
ФГБОУ ВО Дальневосточный ГАУ*

П13 Пакурина, Антонина Павловна

Общая и неорганическая химия : практикум / А. П. Пакурина,
Ж. А. Демиденко; Дальневост. гос. аграр. ун-т; ТФ. – Благовещенск:
Изд-во Дальневост. гос. аграр. ун-та, 2018. – 107, [1] с.

Содержит лабораторные работы по общей и неорганической химии.

Предназначен для обучающихся по всем направлениям бакалавриата (очная, заочная, очно-заочная форма обучения).

**УДК 54(075)
ББК 24.1я7**

Рекомендовано к изданию методическим советом технологического факультета ФГБОУ ВО Дальневосточный ГАУ (Протокол № 1 от 19 сентября 2018 г.)

© Пакурина, А.П., Демиденко Ж.А., 2018
© ФГБОУ ВО Дальневосточный ГАУ, 2018
© Оформление. Изд-во Дальневост. гос. аграр. ун-та, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	4
ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	6
1 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	6
2 ОБРАТИМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	9
3 КАТАЛИЗ	13
4 РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА. АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ	15
5 РАСЧЁТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ	19
6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДЫ РАСТВОРА. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	25
7 РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ	29
8 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	33
9 ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	35
10 S-МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ	40
11 P-МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ.....	44
12 d-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ.....	49
13 УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ	53
14 СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА И ФОСФОРА.....	56
15 СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ.....	62
16 ГАЛОГЕНЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ.....	68
17 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	73
18 ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	78
19 КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ.....	82
20 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ.....	87
21 КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ	91
22 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЁСТКОСТИ ВОДЫ	95
23 ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ	99
ПРИЛОЖЕНИЕ	102

ПРАВИЛА РАБОТЫ И ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Правила техники безопасности

1. С первых дней работы в лаборатории студент должен приучить себя к *аккуратности и внимательности*, отсутствие которых нередко бывает причиной искажения результатов эксперимента, а также может привести к несчастным случаям.

2. Категорически запрещаются какие-либо отступления от условий выполнения опытов, описанных в руководстве, а также проводить различные испытания и опыты, не указанные в лабораторном практикуме.

3. В лаборатории никакие вещества нельзя брать руками и пробовать на вкус. При определении веществ по запаху склянку следует держать на расстоянии и направлять движением руки воздух от отверстия склянки к носу.

4. Опыты с ядовитыми веществами, а также с концентрированными кислотами и щелочами надо проводить в вытяжном шкафу.

5. Не наклоняться над сосудом, в котором что-нибудь нагревается или кипит, или в который наливается едкая жидкость, так как брызги могут попасть на лицо и одежду.

6. При работе с концентрированной серной кислотой осторожно наливают *кислоту в воду* небольшими порциями во избежание сильного разогревания раствора кислоты.

7. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов.

8. Во избежание порчи реактивов НЕ переливайте жидкость из пробирки обратно в бутыл с реактивом.

9. *Нагревание на спиртовке* проводить в вытяжном шкафу, соблюдая следующие правила:

а) перед зажиганием спиртовки следует произвести внешний осмотр спиртовки и удостовериться, что корпус ее исправен, фитиль вытасчен на нужную высоту и распушен, а горловина и держатель фитиля сухие.

б) *пробирку держать в наклонном положении отверстием от себя и находящихся рядом соседей*;

в) не следует нагревать пробирку только в одном месте, снизу, а надо греть все содержимое, вращая пробирку равномерно над пламенем спиртовки.

г) зажженную спиртовку нельзя переносить с места на место, нельзя зажигать одну спиртовку от другой;

д) гасить спиртовку можно одним способом – накрывать пламя фильтра колпачком.

Правила противопожарной безопасности

1. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками песок, войлок и т.д.

2. В случае воспламенения горючих веществ необходимо быстро погасить горелку, выключить электронагревательные приборы, убрать все горючие вещества дальше от огня и тушить пожар:

а) горящие жидкости прикрыть войлоком, а затем, если нужно, засыпать песком, *но не заливать водой*; в случае воспламенения щелочных металлов гасить пламя *только сухим песком*.

3. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду, а до ее приезда воспользуйтесь огнетушителем.

Общие правила выполнения лабораторных работ

Перед каждой работой студент должен ознакомиться с её теоретическим обоснованием, внимательно прочитать описание опыта и не выполнять ни одну реакцию, пока не будет ясна ее сущность. При оформлении работы следует записать дату, название работы и опыта, наблюдения, уравнения реакций и выводы.

При проведении эксперимента необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не загромождать столы личными предметами.
2. Опыты проводить всегда в чистой посуде.
3. Не выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку.
4. Наливая раствор необходимо держать пробирку над столом на некотором расстоянии от себя, во избежание попадания жидкости на одежду и обувь.
5. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.
6. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.
7. Лакмусовые бумажки, использованные фильтры и другие твердые предметы следует выбрасывать в мусорницы, а не в раковину.
8. По окончании работы необходимо вымыть использованную посуду, проверить соответствие номеров склянок номеру стола, привести в порядок рабочее место.

Первая помощь при несчастных случаях

Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При ранении стеклом удалить осколки из раны, смазать края раны раствором йода и перевязать бинтом.
2. При ожоге рук и лица реактивом, смыть реактив большим количеством воды, затем либо разбавленной уксусной кислотой (в случае ожога щелочью), либо раствором соды (в случае ожога кислотой), а затем опять водой.
3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом, обожженное место обработать свежеприготовленным раствором перманганата калия, смазать обожженное место мазью от ожога или вазелином.
4. При химических ожогах глаз обильно промыть глаза водой, используя глазную ванночку, а затем обратиться к врачу.
5. При всех несчастных случаях сразу следует же обратиться к преподавателю или лаборанту.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

1 СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Теоретическое введение

Скорость гомогенной реакции количественно можно охарактеризовать изменением концентрации (обычно молярной) исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени (как правило, выражаемую в секундах).

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad \text{«-» – для реагентов, «+» – для продуктов,}$$

где C – концентрация в моль/л, τ – время, с.

На скорость химических реакций влияют: природа реагирующих веществ, состояние вещества (агрегатное, степень измельчения, возбуждение атомов и молекул), условия проведения реакции (концентрация, температура, давление, катализаторы) и другие факторы.

Зависимость скорости реакции от концентрации определяется **закон действующих масс**: *при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению молярных концентрации реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.*

Например, для реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ кинетическое уравнение прямой реакции будет иметь вид: $v = K[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$, или $v = K C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$

где $[\text{SO}_2]$, $[\text{O}_2]$ или C_{SO_2} и C_{O_2} – концентрации реагирующих веществ, моль/л;

K – константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ.

Скорость большинства химических реакций с увеличением температуры повышается. Зависимость скорости реакции от температуры подчиняется **правилу Вант-Гоффа**: *повышение температуры на каждые десять градусов увеличивает скорость реакции в 2 – 4 раза.*

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

где γ – температурный коэффициент скорости (показывает во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на 10°C);

v_{t_1} и v_{t_2} – скорости реакций, при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах. Если

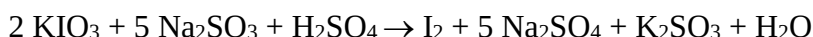
$$t_2 - t_1 = 10^\circ\text{C}, \quad \text{то} \quad \gamma = \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}}.$$

Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ и от температуры.

Опыт 1. Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ

Эту зависимость легко проследить, пользуясь реакцией взаимодействия сульфита натрия и иодата калия в кислой среде. Реакция протекает по схеме:



Индикатором является крахмал, который в присутствии свободного йода синее. Время, которое проходит от начала реакции до появления синей окраски, характеризует скорость реакции.

В трех колбах приготовить одинаковые объемы растворов иодата калия KIO_3 различной концентрации. Для этого отмерить цилиндром дистиллированной воды: в первую колбу 20 мл, во вторую – 10 мл. Затем отмерить растворы KIO_3 : в первую колбу – 10 мл, во вторую – 20 мл, в третью колбу – 30 мл.

Цилиндр хорошо вымыть и в отдельной колбе приготовить **смесь: 20 мл раствора Na_2SO_3 , 20 мл 1% раствора H_2SO_4 и 10 мл крахмала.**

В первую колбу прилить 15 мл смеси и быстро перемешать содержимое колбы круговыми вращениями. Отметить время по секундной стрелке часов от момента приливания смеси до появления синей окраски. Результат записать в таблицу.

№	Взяты объемы, мл		Суммарный объем	Отношение концентрации KIO_3	Промежуток времени от начала отсчета до появления окраски (τ , сек)	Относительная скорость ($\nu = 1/\tau$)
	H_2O дист.	KIO_3				
1	20	10	30	1 : 2 : 3		
2	10	20	30			
3	0	30	30			

Проделать то же самое с двумя оставшимися колбами.

Рассчитать относительные скорости. Рекомендуется величины скоростей выражать десятичными дробями с точностью до второй значащей цифры. На основании полученных данных построить график зависимости скорости реакции от концентрации, отложив на оси абсцисс (x) концентрацию KIO_3 в мл, а на оси ординат (y) – относительные скорости ($\nu = 1/\tau$). Удобный масштаб – минимальная концентрация и минимальная скорость по 1 – 2 см.

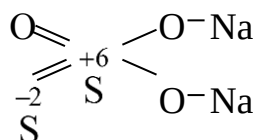
К схеме уравнения реакции, лежащей в основе опыта, составить схему электронных превращений. Сделать вывод.

Опыт 2. Зависимость скорости реакции от температуры

Зависимость скорости реакции от температуры изучают на примере реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой. В результате данной реакции образуется элементарная сера (S), выделяющаяся в виде мути:



К схеме уравнения реакции составить схему электронных превращений. При этом следует иметь в виду, что в молекуле тиосульфата натрия один атом серы имеет степень окисления +6, другой -2:



S^{+6} изменяет степень окисления до S^{+4} , а S^{-2} – до S^0 .

Налить в три колбы по 20 мл тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Измерительную посуду хорошо вымыть. В три другие колбы отмерить по 10 мл 3% раствора серной кислоты. Разделить их на три пары по колбе тиосульфата и по колбе серной кислоты.

Первую пару колб смешать при комнатной температуре. Слить раствор одной колбы в другую, встряхнуть и отметить время от смешивания растворов до появления мути. После опыта колбу сразу вымыть, так как образовавшаяся коллоидная сера оседает на стенках колбы.

Поместить термометр в одну из колб. Нагреть вторую пару колб с растворами на водяной бане до температуры на 10 °С выше, чем комнатная температура. С третьей парой колб проделать такой же опыт, только нагреть на 20 °С выше, чем комнатная температура. Результаты записать в таблицу.

№	Взятые объемы, мл		Температура опыта, °С	Промежуток времени от начала отсчета до появления мути (τ, с)	Относительная скорость ($v = \frac{1}{\tau}$)	Температурный коэффициент (γ)
	H_2SO_4 3%	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$				
1	10	20	t_1 (комнатная)			
2	10	20	t_2 ($t_1 + 10$)			
3	10	20	t_3 ($t_1 + 20$)			

Температурный коэффициент скорости (γ_1) рассчитать на основании сравнения скоростей первого и второго вариантов опыта, а (γ_2) – второго и третьего. Затем рассчитать средний температурный коэффициент ($\gamma_{\text{ср}}$).

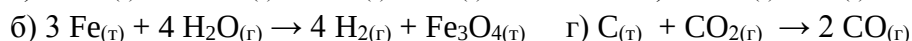
$$\gamma_1 = \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}}; \quad \gamma_2 = \frac{v_{t_3}}{v_{t_2}}; \quad \gamma_{\text{ср.}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}.$$

Для построения графика на оси абсцисс отложить температуру, а на оси ординат – относительную скорость.

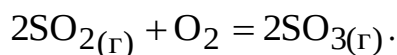
Сделать вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

Упражнения для самоконтроля

1. Написать кинетические уравнения для следующих реакций:



2. Окисление оксида серы (IV) протекает по уравнению:



Как изменится скорость реакции, если давление в системе увеличить в три раза? Ответ: Увеличится в 27 раз.

3. Реакция идет по уравнению: $\text{NO}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были равны (моль/л): $[\text{NO}_2] = 0,049$, $[\text{O}_2] = 0,01$. Вычислить концентрации этих веществ в момент, когда образовалось 0,005 моль/л NO. Ответ: $[\text{N}_2] = 0,0465$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,0075$ моль/л.

4. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температур от 30 до 70°C, если температурный коэффициент равен 2. Ответ: В 16 раз.

2 ОБРАТИМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Теоретическое введение

Реакции, которые протекают только в одном направлении и идут до конца, называются **необратимыми**. Большинство реакций являются **обратимыми**, т.е. протекают в противоположных направлениях и не идут до конца. Они достигают специфического конечного состояния – **химического равновесия**, при котором скорости прямой и обратной реакции становятся равными. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются **равновесными концентрациями**.

Для реакции типа $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + d\text{D}$

Константа химического равновесия выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n}$$

Она зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

Химическое равновесие носит динамический характер и при изменении внешних условий (температуры, давления, концентрации) скорости прямой и обратной реакции изменяются в разной степени и равновесие смещается или в сторону продуктов (их становится больше), или в сторону реагентов (их количество увеличивается).

Влияние условий на химическое равновесие

Изменение условий		Направление смещения равновесия
Температура	Повышение	Смещается в сторону эндотермической реакции
	Понижение	Смещается в сторону экзотермической реакции
Давление	Повышение	Равновесие реакции между газами смещается в сторону реакции, идущей с уменьшением объема (числа молей)
	Понижение	Равновесие реакции между газами смещается в сторону реакции, идущей с увеличением объема (числа молей)
Концентрации реагентов	Повышение	Увеличивается скорость реакции, при которой расходуется реагент, вследствие чего равновесие смещается в сторону продуктов
	Понижение	Равновесие смещается в сторону реагентов

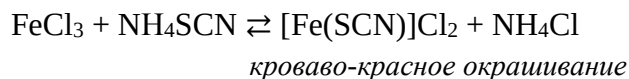
Направление смещения равновесия подчиняется **принципу Ле-Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в том направлении, что оказанное воздействие будет ослаблено.

Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить влияние концентрации компонентов системы и температуры на смещение химического равновесия.

Опыт 1. Влияние концентрации веществ на химическое равновесие

Реакция между хлоридом железа (III) и тиоцианатом аммония выражается уравнением:



По изменению интенсивности можно судить об изменении концентрации $[\text{Fe}(\text{SCN})]\text{Cl}_2$, и о смещении равновесия в ту или иную сторону.

Смешать в пробирке по 3 – 4 мл разбавленных растворов FeCl_3 и NH_4SCN . Полученный окрашенный раствор разлить поровну в три пробирки. Добавить по 2 – 3 мл:

- в первую – концентрированного раствора хлорида железа (III),
- во вторую – насыщенного раствора хлорида аммония (NH₄Cl),
- третью пробирку оставить для контроля.

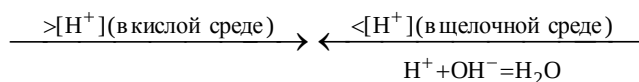
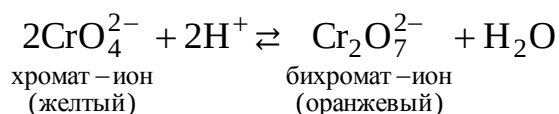
Сравнить окраску растворов в этих пробирках с окраской исходного раствора (контроля). Результаты опыта занести в таблицу:

№ пробирки	Добавленный раствор		Изменение интенсивности окраски (усиление, ослабление)	Направление смещения равновесия ($\leftarrow$, $\rightarrow$)
	исходное вещество или продукт реакции	формула вещества		
1	исходное	FeCl ₃		
2	продукт	NH ₄ Cl		

Сделать вывод о направлении смещения равновесия при изменении концентрации исходных веществ и продукта реакции.

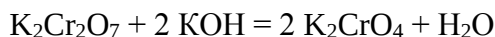
Опыт 2. Обратимость смещения химического равновесия

В растворах, содержащих хром со степенью окисления +6, существует равновесие:



Изменение концентрации ионов водорода смещает это равновесие.

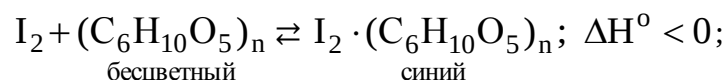
В пробирку налить 2 – 3 мл 10% раствора K₂Cr₂O₇. К этому раствору по каплям добавить раствор щелочи (KOH или NaOH), наблюдать изменение окраски. Когда раствор станет желтым, добавить к нему по каплям 2н раствора серной кислоты, наблюдать появление оранжевой окраски. После этого можно снова прибавить щелочи и получить желтую окраску.



Сделать вывод о смещении равновесия при увеличении и уменьшении концентрации ионов водорода.

Опыт 3. Влияние температуры на химическое равновесие

При взаимодействии йода с крахмалом образуется вещество сложного состава (йодокрахмал), окрашенное в синий цвет. Реакция экзотермическая и равновесие ее можно условно представить схемой:



В две пробирки налить по 4 – 5 мл раствора крахмала и добавить 3 – 4 капли 0,1н раствора I_2 (до появления синей окраски). Нагреть одну из пробирок и наблюдать изменение окраски. Затем охладить пробирку водой – синее окрашивание появляется снова.

Сделать вывод о смещении равновесия при изменении температуры.

Упражнения для самоконтроля

1. Как повлияет на равновесие повышение температуры для следующей реакции:
 $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}; \quad \Delta H^\circ = 180 \text{ кДж}$
2. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы
 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$. Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?
3. Равновесие гомогенной системы $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ установилось при следующих равновесных концентрациях реагирующих веществ (моль/л):

$$[\text{NO}]_{\text{р}} = 0,2; \quad [\text{O}_2]_{\text{р}} = 0,1; \quad [\text{NO}_2]_{\text{р}} = 0,1.$$

Вычислите константу равновесия и исходные концентрации NO и O_2 .

4. Исходные концентрации $[\text{NO}]_{\text{исх.}}$ и $[\text{Cl}_2]_{\text{исх.}}$ в гомогенной системе
 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOCl}$ составили соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO .

5. Константа равновесия реакции: $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составили: $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 0,05 \text{ моль/л}$; $[\text{CO}_2]_{\text{исх}} = 0,01 \text{ моль/л}$?

3 КАТАЛИЗ

Теоретическое введение

Катализатором называется вещество, которое изменяет скорость реакции, но само не расходуется в результате реакции.

Явление изменения скорости реакции в присутствии катализатора называется **катализом**.

Катализ может быть положительным и отрицательным. Положительные катализаторы ускоряют реакции, снижая энергию активации реакции. Отрицательные катализаторы, называются **ингибиторами**, замедляют реакции.

Иногда катализатор образуется в ходе самого химического процесса. Такие реакции называются **автокаталитическими**, а само явление – **автокатализом**. При автокатализе скорость химической реакции вначале очень мала, с появлением продукта – катализатора она быстро возрастает и, достигнув максимума, снова снижается вследствие уменьшения концентрации реагирующих веществ.

Различают два типа катализа: **гомогенный** – катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу газовую или жидкую; **гетерогенный** – катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Обычно реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии, а катализатором является твердое тело.

Механизм гомогенного катализа обычно объясняют с помощью **теории промежуточных соединений**. Пусть реакция $A + B = AB$ без катализатора протекает медленно. Участие катализатора (К) в образовании промежуточного реакционноспособного соединения (АК) можно выразить схемой: $A + K = АК$; $АК + B = AB + K$

Освободившийся катализатор вступает в многократные повторные взаимодействия с новыми порциями реагирующих веществ. Гомогенными катализаторами служат растворы кислот, оснований, солей d-элементов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.).

Для понимания механизма и причин **гетерогенного катализа** имеют большое значение два общих положения:

1) катализ связан с адсорбцией (поглощением) молекул реагирующих веществ поверхностью катализатора;

2) в каталитической реакции принимает участие не вся поверхность катализатора, а лишь небольшая ее часть, состоящая из отдельных участков, называемых **активными центрами**.

По некоторым данным активными центрами могут быть физические неоднородности катализатора (границы, ребра, пики), атомы которых обладают ненасыщенными валентностями. Благодаря этому они могут образовывать неустойчивые поверхностные промежуточные соединения с веществами жидкой или газовой фазы, т.е. на этих участках поверхности идет химическая реакция.

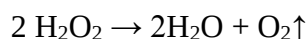
Так как адсорбция является стадией гетерогенного катализа, теория, объясняющая механизм этого вида катализа, называется **адсорбционной**. В качестве катализаторов при гетерогенном катализе применяют переходные металлы (d-металлы), а также их оксиды, сульфиды и другие соединения.

Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить виды катализа.

Опыт 1. Каталитическое разложение пероксида водорода

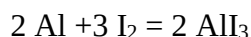
В две пробирки налить по 10 – 15 капель раствора индигокармина или фуксина. В одну из пробирок добавить 1-2 капли хлорида железа(III) FeCl_3 . Затем в обе пробирки добавить несколько капель 3% раствора пероксида водорода (H_2O_2).



Наблюдать обесцвечивание раствора. В каком случае это происходит быстрее? Какое вещество влияет на ускорение этого процесса? Напишите над стрелкой вещество, ускоряющий данный процесс.

Опыт 2. Каталитическое влияние воды на реакцию взаимодействия алюминия с йодом

В пробирку внести немного порошка алюминия и мелко растертого йода. Размешать все стеклянной палочкой. Отметить, что реакция практически не идет. Добавить в пробирку одну каплю воды. Отметить, как влияет добавление воды на скорость течения данной реакции. Написать уравнение реакции взаимодействия алюминия с йодом.



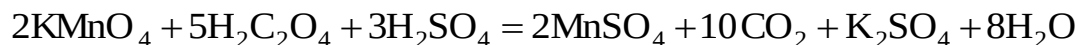
Опыт 3. Автокаталитическое действие иона Mn^{2+} на реакцию восстановления перманганата калия щавелевой кислотой

В две пробирки или в маленькие стаканчики прилить по 1-2 мл 5 %-ной щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и по 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 . В одну из пробирок добавить 2-3 капли сульфата марганца (II) MnSO_4 .

Из пипетки или бюретки по каплям прилить сначала в одну пробирку, а затем в другую пробирку - раствора перманганата калия до устойчивой слаборозовой окраски.

Проследить в течение 2-3 мин по обесцвечиванию раствора перманганата калия за изменением скорости реакции в пробирках. В какой пробирке идет реакция быстрее?

Реакция протекает по уравнению:



Объяснить, почему скорость реакции в пробирке, в которую предварительно не был введен раствор сульфата марганца, все же постепенно увеличивается? Почему эта реакция называется автокаталитической? Что является в ней катализатором?

Упражнения для самоконтроля

1. Что такое катализ? Какие вещества называются катализаторами?
2. Какой катализ называется гомогенным? Гетерогенным? Автокатализом?
3. Механизм гомогенного катализа. Теория промежуточных соединений.
4. Механизм гетерогенного катализа. Активные центры катализатора

4 РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА. АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ

Теоретическое введение

Вещества, водные растворы и расплавы которых проводят электрический ток, называют **электролитами**. Растворы и расплавы электролитов содержат ионы, которые при наложении электрического поля становятся переносчиками тока. Положительно заряженные ионы называются **катионами**, отрицательно заряженные – **анионами**.

Распад электролитов на составляющие их ионы в растворах под влиянием молекул растворителя, в расплавах под действием температуры называется **электролитической диссоциацией**. Диссоциации подвергаются кислоты, основания, соли.

Диссоциация кислот, оснований и солей

Электролиты	Продукты диссоциации	Примеры
Кислоты	Ионы водорода и кислотные остатки	$\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
Основания	Ионы металла и гидроксид-ионы	$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$ $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$
Соли (средние)	Ионы металла и кислотные остатки	$\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Степень диссоциации (α) – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворённого вещества:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{общ.}}}$$

По степени диссоциации электролиты делятся на 3 группы:

I. **Сильные** ($\alpha > 30\%$):

– почти все простые растворимые соли. Исключения: HgCl_2 , ZnI_2 , Fe(CNS)_3 , ZnCl_2 и некоторые другие;

– гидроксиды щелочных металлов и щелочноземельных: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 . Исключение составляют Be(OH)_2 и Mg(OH)_2 ;

– сильные кислоты: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HMnO_4 , HClO_4 , и др.

II. **Средней силы** (α от 3% до 30%):

H_2SO_3 , H_3PO_4 , Mg(OH)_2 и другие.

III. **Слабые** ($\alpha < 3\%$):

– минеральные кислоты: H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_3BO_3 , H_2S и другие;

- практически все органические кислоты: CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и другие;
- растворимое основание NH_4OH ;
- большинство нерастворимых солей и оснований.

Различают три типичных варианта обменных реакций:

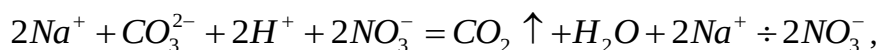
1. Реакции, идущие с образованием малорастворимого в воде вещества (осадка).
2. Реакции, сопровождающиеся выделением газообразного (летучего) соединения.
3. Реакции, протекающие с образованием малодиссоциированных соединений (воды, слабой кислоты или основания, анионов кислых солей или катионов основных солей, относительно прочных комплексных ионов).

Уравнения реакции ионного обмена записывают в трех видах: в молекулярной форме, полной молекулярно-ионной и в сокращенной молекулярно-ионной формах.

Например, взаимодействие растворов карбоната натрия и азотной кислоты отражают уравнения:



молекулярно-ионное полное:

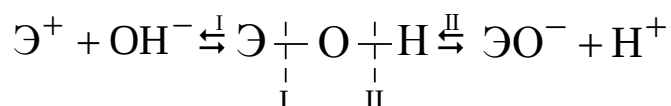


молекулярно-ионное сокращенное: $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Кисотно-основная ионизация

Характер электролитической диссоциации гидроксидов общей формулой ЭОН зависит от сравнительной прочности и полярности связей

Э–О и О–Н и может протекать по двум типам (по типу кислоты (II) и по типу основания (I)):



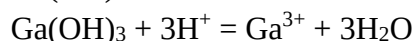
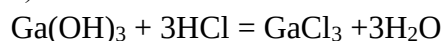
Электролиты, которые в растворе ионизируются одновременно по кислотному и основному типам, называются **амфотерными гидроксидами (амфолитами)**. К таким гидроксидам относятся гидроксид *s*-элемента $\text{Be}(\text{OH})_2$, гидроксиды *p*-элементов $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_4$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ge}(\text{OH})_4$ и гидроксиды *d*-элементов в промежуточной степени окисления ($\text{Mn}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$) или высшей ($\text{Ti}(\text{OH})_4$).

Для гидроксида галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$ $K_{\text{кисл.}} \approx K_{\text{осн.}}$ и равны приблизительно 10^{-12} . Следовательно, данный гидроксид служит примером идеального амфолита:

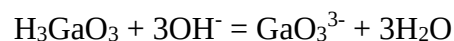
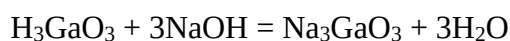


Амфолиты в кислой среде проявляют основной, а в щелочной – кислотный характер:

а) основные свойства:



б) кислотные свойства:



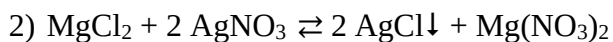
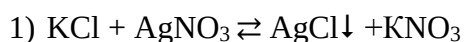
Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться с химическими реакциями ионного обмена и со свойствами основных, кислотных и амфотерных гидроксидов

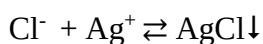
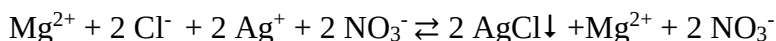
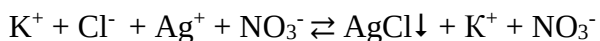
Опыт 1. Реакции, протекающие с образованием труднорастворимых веществ

В три пробирки налить по 1 – 2 мл растворов солей: в первую – хлорида калия (KCl); во вторую – хлорида магния (MgCl₂), в третью – хлората калия (KClO₃). В каждую прилить по несколько капель нитрата серебра (AgNO₃).

Запишите молекулярные уравнения реакций.



и молекулярно-ионные уравнения реакций:



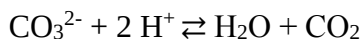
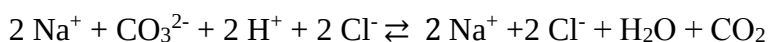
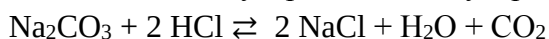
Напишите уравнение диссоциации KClO₃: $\text{KClO}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{ClO}_3^-$.

Сделать вывод о том, почему не образовался осадок при добавлении AgNO₃ к раствору KClO₃.

Опыт 2. Реакции, идущие с образованием газа

В пробирку налить 1 – 2 мл карбоната натрия (Na₂CO₃) и осторожно добавить немного 2н раствора HCl. Что наблюдается?

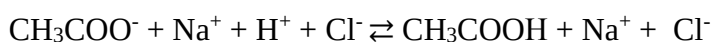
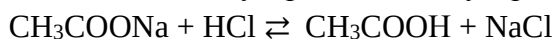
Напишите молекулярное и молекулярно-ионные уравнения реакции.



Опыт 3. Реакции, протекающие с образованием малодиссоциированных веществ

Налить в пробирку 1 – 2 мл раствора ацетата натрия (CH₃COONa) и добавить немного 2н раствора HCl. Образующаяся при реакции уксусная кислота обнаруживается по запаху.

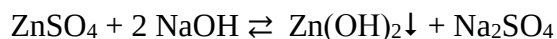
Напишите молекулярное и молекулярно-ионные уравнения реакции.



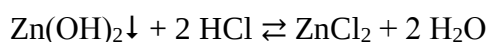
Опыт 4. Получение гидроксидов и изучение их свойств

Для выполнения опыта в пробирку: 1-2 мл раствора соли цинка (ZnSO_4 или ZnCl_2). Затем добавьте несколько капель щёлочи (NaOH или KOH). Полученный осадок разделите пополам на две пробирки: в одну пробирку продолжайте добавлять щёлочь до растворения осадка, в другую – приливайте избыток 2н раствора HCl (можно использовать вместо соляной кислоты серную или азотную кислоту).

Молекулярное уравнение получения гидроксида цинка имеет вид:



Молекулярные уравнения растворения гидроксида цинка в кислоте и в щёлочи с образованием соли доказывают амфотерные свойства гидроксида цинка:



В пробирку налейте 1-2 мл соли железа (III) FeCl_3 , добавьте щёлочи до образования осадка. Растворите осадок соляной кислотой, с щёлочью полученный гидроксид железа (III) Fe(OH)_3 не взаимодействует.



Напишите молекулярно-ионные уравнения реакций получения гидроксидов и их растворения в кислотах и щелочах.

Упражнения для самоконтроля

- Составить уравнения электролитической диссоциации следующих электролитов: NiSO_4 , Ba(OH)_2 , HMnO_4 , Na_3PO_4 .
- На основании молекулярно-ионных уравнений составить молекулярные уравнения:

а) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$,	г) $\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$,
б) $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$,	д) $\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow + \text{Fe}^{2+}$,
в) $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$,	е) $2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$

5 РАСЧЁТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Теоретическое введение

Концентрация показывает содержание растворенного вещества в определенном массовом или объемном количестве раствора или растворителя.

Способы выражения содержания растворенного вещества в растворе

1. **Массовая доля** (процентное отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора)

$$\omega_{(B)} = \frac{m_{(B)}}{m_{(P)}}; \quad m_{(P)} = V\rho; \quad \omega_{(B)} = \frac{m_{(B)}}{V\rho}$$

где $\omega_{(B)}$ – массовая доля вещества (%);

$m_{(B)}$ – масса вещества (г);

$m_{(P)}$ – масса раствора (г);

V – объем раствора (мл);

ρ – плотность раствора (г/мл).

Пример: определите массовую долю вещества, если в 200 г раствора содержится 5 г хлорида натрия.

<i>Дано:</i>	<i>Решение:</i>
$m(\text{NaCl}) = 5 \text{ г}$	$\omega = \frac{m_{(B)}}{m_{(P)}} = \frac{5}{200} = 0,025 \text{ (2,5 \%)}$
$m_{(P)} = 200 \text{ г}$	
$\omega(\text{NaCl}) = ?$	Ответ: 2,5 %

2. **Мольная доля** (отношение количества растворенного вещества или растворителя к сумме количеств всех веществ, находящихся в растворе)

$$\chi = \frac{v_{(B)}}{\sum v_i}$$

где χ – мольная доля вещества (%);

$v_{(B)}$ – количество молей вещества (моль);

$\sum v_i$ – общее количество молей вещества и растворителя (моль).

Для определения количества молей компонента раствора применяют формулу

$$v = \frac{m}{M},$$

где v – количество молей вещества (моль);

m – масса вещества (г);

M – молярная масса вещества (г/моль).

Пример: определите мольную долю сульфата натрия в 200 г раствора, если масса соли 50 г.

Дано:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50 \text{ г}$$

$$m_{(p)} = 200 \text{ г}$$

$$\chi(\text{Na}_2\text{SO}_4) = ?$$

Ответ: 4%.

Решение:

1. Определить количество молей компонентов раствора

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}; \quad \nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{50}{142} = 0,35 \text{ моль};$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}; \quad \nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{150}{18} = 8,33 \text{ моль}.$$

2. Определить мольную долю сульфата натрия

$$\chi = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) + \nu(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,35}{0,35 + 8,33} = 0,04 \text{ или } 4 \%$$

3. Молярная концентрация (отношение количества молей растворенного вещества к объему раствора, моль/л)

$$C_{M(B)} = \frac{m_{(B)}}{MV} \text{ или } C_{M(B)} = \frac{\nu}{V}$$

где C_M – молярная концентрация (моль/л или М);

$m_{(B)}$ – масса вещества (г); M – молярная масса вещества (г/моль);

V – объем раствора (л), ν – количество молей вещества (моль)

Пример: определите молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, если в 5 л раствора содержится 200 г вещества.

Дано:

$$m(\text{NaOH}) = 200 \text{ г}$$

$$V_{(p)} = 5 \text{ л}$$

$$C_M = ?$$

Решение:

Определить молярную концентрацию раствора NaOH

$$C_M = \frac{m}{MV} = \frac{200}{40 \cdot 5} = 1M$$

Ответ: 1 моль/л или 1 М

4. Молярная концентрация эквивалента вещества или эквивалентная концентрация (нормальность) (отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора).

$$C_f = \frac{m_{(B)}}{M_f V}$$

где C_f – молярная концентрация эквивалента вещества (моль/л или н);

$m_{(B)}$ – масса вещества (г); M_f – молярная масса эквивалента вещества (моль/л); V –

объем раствора (л).

Пример: определите молярную концентрацию эквивалента сульфата меди, если в 500 мл раствора содержится 40 г соли.

<i>Дано:</i> $m(\text{CuSO}_4) = 40 \text{ г}$ $V(p) = 500 \text{ мл}$	<i>Решение:</i> 1. Определить эквивалентную массу сульфата меди $M(\text{CuSO}_4) = 160 \text{ г/моль}$ $M_f = f \cdot M = \frac{1}{2} \cdot 160 = 80 \text{ г/моль}$ 2. Определить эквивалентную концентрацию сульфата меди $C_f = \frac{m(B)}{M_f V} = \frac{40}{80 \cdot 0,5} = 1 \text{ н}$ Ответ: 1 моль/л или 1 н
$C_f = ?$	

5. **Титр** (количество г вещества в 1 мл раствора, г/мл)

$$T = \frac{m(B)}{V(p)} \text{ или } T = \frac{C_f \cdot M_f}{1000},$$

где T – титр (г/мл); m(в) – масса вещества (г);

V (p) – объем раствора (л)

C_f – молярная концентрация эквивалента вещества (моль/л)

M_f – молярная масса эквивалента вещества (моль/л)

Пример: определите титр раствора гидроксида натрия, если в 250 мл раствора содержится 2 г вещества.

<i>Дано:</i> $m_{\text{NaOH}} = 2 \text{ г}$ $V_p(p) = 250 \text{ мл}$ $T = ?$	<i>Решение:</i> Определить титр раствора $T = \frac{m_{\text{NaOH}}}{V_p} = \frac{2}{250} = 0,008 \text{ г/мл}$ Ответ: T=0,008 г/мл
---	--

6. **Моляльность** (отношение количества молей растворенного вещества к массе растворителя, моль/кг)

$$B(v) = \frac{m(v) \cdot 1000}{M(v) \cdot m(\text{растворителя})}$$

Пример: рассчитайте моляльность раствора хлорида железа (II), если 15 г вещества находятся в 300 г раствора.

<i>Дано:</i> $M(\text{FeCl}_2) = 15 \text{ г}$ $V_p = 300 \text{ г}$ $B = ?$	<i>Решение:</i> 1. Определить массу растворителя $m_{\text{растворителя}} = m_p - m_v = 300 - 15 = 285 \text{ (г)}$ 2. Определить моляльность раствора $M(\text{FeCl}_2) = 127 \text{ г}$ $B_s = \frac{m_s \cdot 1000}{M_s \cdot m_{\text{растворителя}}} = \frac{15 \cdot 1000}{127 \cdot 285} = 0,414 \text{ моль/кг}$ Ответ: 0,414 моль/кг.
---	--

Практическая работа

1. Какую массу соли и воды необходимо взять для приготовления 40 кг раствора с массовой долей сульфата натрия 0,12?

<i>Дано:</i>	<i>Решение:</i>
$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,12$ m(p) = 40 кг	1. Определить массу вещества $m(\text{в}) = m(\text{р})\omega = 0,12 \cdot 40 = 4,8$ (кг)
$m(\text{H}_2\text{O}) = ?$ $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = ?$	2. Определить массу воды $m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р}) - m(\text{в}) = 40 - 4,8 = 35,2$ (кг) Ответ: 4,8 кг вещества; 35,2 кг соли.

2. Какой объём воды и 88% серной кислоты потребуется для приготовления 300 мл 32% раствора.

<i>Дано:</i>	<i>Решение:</i>
разбавлен.раствор $V = 300$ мл $\rho = 1,235$ г/мл $\omega = 32\%$ (0,32) концентрир.раствор $\rho = 1,802$ г/мл $\omega = 88\%$ (0,88)	1. Определить массу кислоты в разбавленном растворе $m = V\omega\rho = 300 \cdot 0,32 \cdot 1,235 = 118,56$ г 2. Определить массу концентрированного раствора, в котором содержится рассчитанная масса кислоты $m(\text{р}) = \frac{m(\text{в})}{\omega} = \frac{118,56}{0,88} = 134,09$ г
$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = ?$ $V(\text{H}_2\text{O}) = ?$	3. Определить объём концентрированной кислоты $V = \frac{m(\text{р})}{\rho} = \frac{134,09}{1,802} = 74$ мл 4. Определить объём воды $V(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{р}) - V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 300 - 74 = 226$ мл Ответ: 74 мл конц. кислоты, 226 мл воды.

3. Какие объёмы растворов с массовой долей серной кислоты 60 % плотностью 1,5 г/мл и с массовой долей серной кислоты 30 % и плотностью 1,2 г/мл надо взять для приготовления 240 г раствора?

Дано:

концентриров. раствор

$\omega = 60\%$ (0,6)

$\rho = 1,5$ г/мл

разбавленный раствор

$\omega = 30\%$ (0,3)

$\rho = 1,2$ г/мл

$m_{p3} = 240$ г

$m_{p1} = ?$

$m_{p2} = ?$

Решение:

1. Используем правило креста

60 50 – 30 = 20 (0,2)

↘ ↗

50

↗ ↘

30 60 – 50 = 10 (0,1)

2. Определить массу концентрированного раствора

$$m_{p1} = \frac{m_{p3} \cdot 0,2}{0,2 + 0,1} = \frac{240 \cdot 0,2}{0,3} = 160 \text{ г}$$

3. Определить массу разбавленного раствора

$$m_{p2} = \frac{m_{p3} \cdot 0,1}{0,2 + 0,1} = \frac{240 \cdot 0,1}{0,3} = 80 \text{ г}$$

4. Определить объем концентрированного раствора

$$V = \frac{m_{p1}}{\rho} = \frac{160}{1,5} = 106,6 \text{ мл}$$

5. Определить объем разбавленного раствора

$$V = \frac{m_{p2}}{\rho} = \frac{80}{1,5} = 66,6 \text{ мл}$$

Ответ: 106,6 мл; 66,6 мл.

4. К раствору серной кислоты, объемом 400 мл ($\rho = 1,1$ г/мл) и массовой долей 0,15, добавили 60 г воды. Определите массовую долю серной кислоты в полученном растворе.

Дано:

$V = 400$ мл

$\rho = 1,1$ г/мл

$\omega = 0,15$

$m(\text{H}_2\text{O}) = 60$ г

$\omega = ?$

Ответ: 13,2 %.

Решение:

1. Определить массу вещества в растворе до разбавления.

$$m(v) = V\rho\omega = 400 \cdot 1,1 \cdot 0,15 = 66 \text{ (г)}$$

2. Определить массу раствора после разбавления

$$m(p) = V\rho + m(\text{H}_2\text{O}) = 400 \cdot 1,1 + 60 = 500 \text{ (г)}$$

3. Определить массовую долю разбавленного раствора

$$\omega = \frac{m(v)}{m(p)} = \frac{66}{500} = 0,132 \quad (13,2\%)$$

Упражнения для самоконтроля

1. Раствор фосфорной кислоты с массовой долей 20% имеет плотность 1,113 г/мл. Сколько граммов кислоты содержится в 1 литре раствора? (Ответ: 179,69 г)
2. Определите молярную концентрацию раствора с массовой долей гидроксида натрия 0,2, плотность которого 1,22 г/мл. (Ответ: 4М)
3. В 250 мл раствора содержится 6 граммов карбоната калия. Вычислите молярную концентрацию вещества и молярную концентрацию эквивалента вещества. (Ответ: 0,17 М; 0,34 н)
4. К воде массой 200 г прилили 40 мл раствора KCl 2М и плотностью 1,09г/мл. Определите молярную концентрацию и массовую долю KCl в полученном растворе, если плотность его 1,015 г/мл. (Ответ: 0,33М; 0,024М)
5. В воде массой 300 г растворили H_2S объемом 10 мл. Определите массовую долю сероводорода в растворе. (Ответ: 0,005%)
6. В каком отношении нужно смешать 20% и 40% растворы, чтобы получить 15 % раствор? (Ответ: 5:1)
7. Какой объем водорода (при н.у.) выделится при взаимодействии 13 г цинка с 150 г раствора серной кислоты с массовой долей кислоты 0,25? (Ответ: 4,48 л)
8. Вычислите массовую долю сульфата меди, если в 1 л воды растворено 150 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (Ответ: 6 %)
9. Какой объем 0,2 М раствора гидроксида натрия требуется для реакции с 30 мл 0,5 М раствора сульфата меди? (Ответ: 75 мл)
10. Какой объем воды нужно прилить к 100 мл 24 % раствора NH_4OH ($\rho = 0,91$ г/мл), чтобы приготовить 5% раствор ($\rho = 0,97$ г/мл)? (Ответ: 350 мл)

6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДЫ РАСТВОРА. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Теоретическое введение

Вода является очень слабым электролитом. Диссоциацию воды можно представить уравнением: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, однако, для простоты пользуются уравнением диссоциации, так как это не скажется на дальнейших результатах.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}.$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m(1\text{ л H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000\text{ г}}{18\text{ г/моль}} = 55,56\text{ моль/л}.$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}.$$

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов называется **ионным произведением воды** и обозначается $K_{\text{H}_2\text{O}}$ или $K_{\text{В}}$

Концентрация ионов H^+ и OH^- в нейтральном растворе равны между собой:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Реакцию среды раствора можно выражать как концентрацией ионов водорода, так и концентрацией гидроксид-ионов, но обычно её выражают более удобным способом – водородным показателем.

Водородный показатель (pH) – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

Кислая среда	$[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$	pH < 7
---------------------	---	------------------

Нейтральная среда	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л}$	pH = 7
--------------------------	---	---------------

Щелочная среда	$[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$	pH > 7
-----------------------	---	------------------

Для качественного определения реакции среды чаще всего применяют кислотно-основные индикаторы: фенолфталеин, метиловый оранжевый и лакмус. Количественно реакцию среды определяют электрохимическим (потенциометрическим) методом.

Взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита, называют **гидролизом соли**.

Возможность и характер протекания гидролиза определяется природой кислоты и основания, из которых образована соль. Поэтому гидролизу подвергаются соли образованные:

1. *Сильным основанием и слабой кислотой* (по аниону)
2. *Слабым основанием и сильной кислотой* (по катиону)
3. *Слабым основанием и слабой кислотой* (по катиону и аниону)

Характер гидролиза солей

Характер гидролиза	Зарядность ионов	Уравнение реакции	Реакция среды	Продукт гидролиза
По катиону	однозарядный	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3$ $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \underline{\text{NH}_4\text{OH}} + \text{H}^+$	Кислая	слабое основание
	многозарядный	$\text{CuCl}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CuOHCl} + \text{HCl}$ $\text{Cu}^{2+} + \text{HOH} \rightleftharpoons \underline{\text{CuOH}^+} + \text{H}^+$	Кислая	катион основной соли
По аниону	однозарядный	$\text{NaCN} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{NaOH}$ $\text{CN}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \underline{\text{HCN}} + \text{OH}^-$	Щелочная	слабая кислота
	многозарядный	$\text{K}_2\text{S} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{KHS} + \text{KOH}$ $\text{S}^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \underline{\text{HS}^-} + \text{OH}^-$	Щелочная	анион кислой соли
По катиону и аниону	однозарядный катион и анион	$\text{NH}_4\text{CN} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}$ $\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \underline{\text{NH}_4\text{OH}} + \underline{\text{HCN}}$	близка к нейтральной	слабое основание и слабая кислота
	многозарядный катион	$\text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CuOH} + \text{HCN}$ $\text{Cu}^{2+} + \text{CN}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \underline{\text{CuOH}^+} + \underline{\text{HCN}}$	близка к нейтральной	катион основной соли и слабая кислота
	многозарядный анион	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HS} + \text{NH}_4\text{OH}$ $\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \underline{\text{HS}^-} + \underline{\text{NH}_4\text{OH}}$	близка к нейтральной	анион кислой соли и слабое основания.

Гидролиз солей, образованных многозарядным катионом или многозарядным анионом, протекает ступенчато, но практически идет первая ступень гидролиза, ее и записывают.

Если кислота и основание, образующие соль, не только являются слабыми электролитами, но и малорастворимы или неустойчивы и разлагаются с образованием газообразных продуктов, гидролиз, как правило, протекает практически необратимо:



Отношение числа гидролизированных молекул соли к общему числу молекул соли, находящихся в растворе, называется **степенью гидролиза (*h*)**, которая характеризует полноту гидролиза. Степень гидролиза зависит от природы соли, концентрации раствора, температуры. При разбавлении раствора, а также при повышении температуры, степень гидролиза увеличивается.

Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться с методами определения среды растворов с помощью индикаторов. Изучить характер гидролиза и факторы, влияющие на степень гидролиза.

Опыт 1. Определение цвета индикатора в растворах кислот, щелочей и в дистиллированной воде

В первую пробирку налить 1 мл раствора щелочи (KOH или NaOH), во вторую – 1 мл кислоты (2 н HCl или 2 н H₂SO₄), в третью – 1 мл воды. В каждую пробирку добавить по 1 – 2 капли лакмуса. Отметить окраску лакмуса в различных средах. Затем повторить опыт, взяв вместо лакмуса сначала фенолфталеин, затем метилоранж. Наблюдения занести в таблицу.

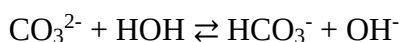
Индикатор	Цвет индикатора		
	Щелочная среда (pH>7)	Кислая среда (pH<7)	Нейтральная среда (pH=7)
Лакмус			
Фенолфталеин			
Метилоранж			

Опыт 2. Установление характера гидролиза солей (по катиону, по аниону, по катиону и аниону)

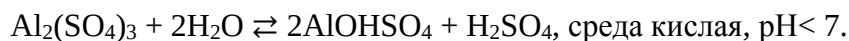
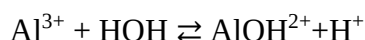
Взять 4 пробирки и налить в них по 1 – 2 мл растворов солей: в первую – карбоната натрия Na₂CO₃, во вторую – сульфата алюминия Al₂(SO₄)₃, в третью – карбоната аммония (NH₄)₂CO₃, в четвертую – нитрата калия KNO₃. В каждую из пробирок добавить по 1 – 2 капли раствора лакмуса. Что наблюдается? Какие соли подвергаются гидролизу? Полученные результаты свести в таблицу:

Формула соли	Цвет лакмуса	Среда раствора	pH (>7, <7, =7)	Характер гидролиза соли
Na ₂ CO ₃				
Al ₂ (SO ₄) ₃				
(NH ₄) ₂ CO ₃				
KNO ₃				

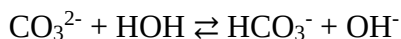
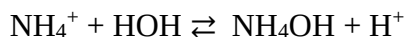
Уравнение гидролиза соли – карбоната натрия: соль образована сильным основанием и слабой кислотой, характер гидролиза – по аниону



Уравнение гидролиза соли – сульфата алюминия: соль образована слабым основанием и сильной кислотой, характер гидролиза – по катиону



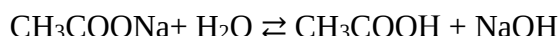
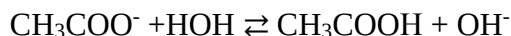
Уравнение гидролиза соли – карбоната аммония: соль образована слабым основанием и слабой кислотой, характер гидролиза – по катиону и аниону.



Опыт 3. Зависимость степени гидролиза от температуры

В пробирку налить 1–2 мл ацетата натрия CH_3COONa и 2–3 капли фенолфталеина. Нагреть пробирку почти до кипения. Отметить изменение окраски и среды раствора. Охладить раствор и отметить его обесцвечивание.

Соль ацетат натрия образована сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуеться по аниону, среда щелочная, $\text{pH} > 7$.

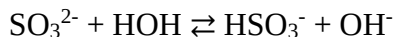


Опыт 4. Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень гидролиза

В две пробирки налить по 2–3 мл дистиллированной воды. В одну из пробирок внести микрошпателем несколько кристаллов сульфита натрия Na_2SO_3 , а в другую столько же кристаллов карбоната натрия Na_2CO_3 . В каждую пробирку добавить по одной капли фенолфталеина. Записать уравнения реакций гидролиза солей по первой ступени.

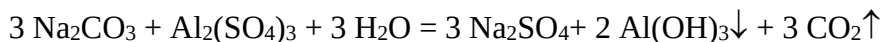
В растворе, какой соли окраска индикатора более интенсивная? В каком растворе концентрация гидроксид ионов более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему? Ответ дать исходя из констант диссоциации H_2SO_3 и H_2CO_3 по I ступени (см. приложение 3).

Уравнение гидролиза соли – сульфита натрия: соль образована сильным основанием и слабой кислотой, характер гидролиза – по аниону



Опыт 5. Полный (необратимый) гидролиз

В пробирку налить 1–2 мл карбоната натрия Na_2CO_3 и столько же сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Отметить выделение пузырьков оксида углерода (IV) и образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Упражнения для самоконтроля

1. В водном растворе концентрация OH^- - ионов равна 10^{-12} моль/л. Каково значение pH этого раствора?

2. Какие из указанных ниже солей подвергаются гидролизу?

а) Na_2SiO_3 ; б) NaCl ; в) Al_2S_3 ; г) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; д) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

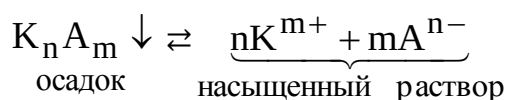
Указать характер гидролиза и реакцию среды раствора, не составляя уравнений реакций.

3. Усиление или подавление гидролиза хлорида цинка ZnCl_2 вызовет прибавление к раствору: а) кислоты; б) щелочи?

7 РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Теоретическое введение

Твердые вещества характеризуются самой различной растворимостью. Наряду с хорошо растворимыми в воде веществами существуют мало растворимые и практически нерастворимые. Однако, абсолютно нерастворимых веществ в природе нет. Если насыщенный раствор труднорастворимого электролита соприкасается с твердой фазой его, то имеет место следующее равновесие:



Произведение концентраций (активностей) ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе при данной температуре, есть величина постоянная, называемая произведением растворимости. Обозначают её ПР:

$$ПР_{K_n A_m} = \underbrace{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}_{\text{ионное произведение (ИП)}}$$

Физический смысл величины ПР выражается **правилом произведения растворимости**: как бы не изменялась концентрация ионов труднорастворимого электролита в насыщенном его растворе, произведение их концентраций при данной температуре остается величиной постоянной.

Из правила ПР вытекают условия образования и растворения осадков.

Условие образования осадка: ИП > ПР.

Для того, чтобы ионное произведение стало больше ПР необходимо прибавить избыток электролита, содержащий одноименный ион.

Условие растворения осадка: ИП < ПР.

Концентрацию ионов труднорастворимого электролита можно понизить путем связывания одного из ионов труднорастворимого электролита.

Пример 1. Образуется ли осадок CaC_2O_4 ($ПР = 2,6 \cdot 10^{-9}$), если смешать равные объемы 0,001 М раствора $CaCl_2$ и 0,001 М раствора $K_2C_2O_4$?

Дано:

$$C(CaCl_2) = 0,001 \text{ моль/л}$$

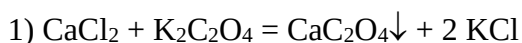
$$C(K_2C_2O_4) = 0,001 \text{ моль/л}$$

$$V(CaCl_2) = V(K_2C_2O_4)$$

$$ПР(CaC_2O_4) = 2,6 \cdot 10^{-9}$$

$$ИП > ПР = ?$$

Решение



2) Найдем концентрации ионов:

а) до смешивания солей:

$$[Ca^{2+}] = [CaCl_2] = 0,001 \text{ моль/л.}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = [K_2C_2O_4] = 0,001 \text{ моль/л.}$$

б) после смешивания солей:

$$V(CaCl_2) = V(K_2C_2O_4), \text{ концентрации ионов } [Ca^{2+}] \text{ и}$$

$[C_2O_4^{2-}]$ уменьшатся в 2 раза:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0,001}{2} = 0,0005 \text{ моль/л } (5 \cdot 10^{-4})$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0,001}{2} = 0,0005 \text{ моль/л } (5 \cdot 10^{-4})$$

$$\text{ИП}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

$$2,5 \cdot 10^{-7} > 2,5 \cdot 10^{-9} ; \text{ ИП} > \text{ПР (осадок образуется).}$$

Ответ: Осадок образуется, т.к. ИП > ПР.

Пример 2. Выпадет ли осадок при смешивании 10 мл 0,02н раствора BaCl_2 и 5 мл 0,2н раствора Na_2SO_4 ? $\text{ПР}_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}$

Дано:

$$\text{Cf}(\text{BaCl}_2) = 0,02 \text{ н}$$

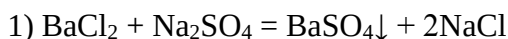
$$\text{V}(\text{BaCl}_2) = 10 \text{ мл}$$

$$\text{Cf}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ н}$$

$$\text{V}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ мл}$$

$$\text{ПР}(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Решение



2) Переведем молярные концентрации эквивалентов солей в молярные концентрации

$$\text{т.к. } \text{Mf}(\text{BaCl}_2) = \text{M}\left(\frac{1}{2} \text{BaCl}_2\right),$$

$$\text{то } \text{Cf}(\text{BaCl}_2) = \frac{1}{2} \text{C}(\text{BaCl}_2);$$

$$\text{C}(\text{BaCl}_2) = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$\text{т.к. } \text{Mf}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \text{M}\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4\right),$$

$$\text{то } \text{Cf}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \text{C}(\text{Na}_2\text{SO}_4);$$

$$\text{C}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ моль/л}$$

3) Найдем концентрации ионов:

а) до смешивания солей:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{BaCl}_2] = 0,01 \text{ моль/л}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ моль/л}$$

б) после смешивания солей:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,01 \cdot 10}{10 + 5} = 0,0067 = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 5}{10 + 5} = 0,033 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$\text{ИП} > \text{ПР} = ?$$

$$\text{ИП}(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 6,7 \cdot 10^{-3} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} = 2,2 \cdot 10^{-4}.$$

$$2,2 \cdot 10^{-4} > 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Ответ: Осадок образуется (ИП > ПР).

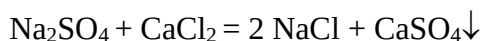
Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться с правилом произведения растворимости, изучить условия образования и растворения осадков.

Опыт 1. Влияние концентрации электролитов на процесс образования осадков

В одной пробирке смешать 3 мл 0,01 М раствора хлорида кальция CaCl_2 и 3 мл 0,01 М раствора сульфата натрия Na_2SO_4 (Вариант I).

В другой пробирке смешать равные объемы (по 3 мл) 0,2н раствора хлорида кальция и 0,2н раствора сульфата натрия и потереть стенки пробирки стеклянной палочкой (Вариант II). В каком случае выпал осадок?



Рассчитать произведение концентраций ионов ($[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$) в каждой смеси.

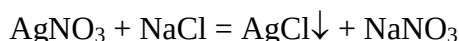
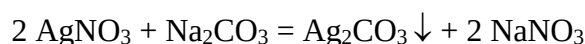
В каком случае ионное произведение больше величины $\text{IP}_{\text{CaSO}_4}$?

Варианты опыта	Растворы	$[\text{Ca}^{2+}]$, моль/л	$[\text{SO}_4^{2-}]$, моль/л	$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$
I	Исходный			
	После смешивания			
II	Исходный			
	После смешивания			

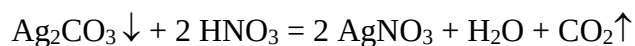
Опыт 2. Растворение осадков в результате химического взаимодействия

В две пробирки внести по 3-4 капли раствора нитрата серебра AgNO_3 . В одну из них прибавить столько же капель раствора карбоната натрия Na_2CO_3 , в другую – такой же объем хлорида натрия NaCl .

Написать уравнения реакций образования осадков карбоната и хлорида серебра.



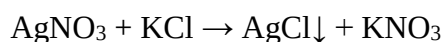
К обоим осадкам прибавить по 4-5 капель 2н раствора азотной кислоты HNO_3 . Какой из осадков растворился? Написать ионное уравнение реакции.

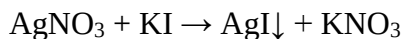
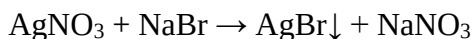


Объяснить растворение осадка, пользуясь правилом произведения растворимости. Почему второй осадок (AgCl) не растворяется при взаимодействии с кислотой? Сформулировать, при каких условиях происходит растворение осадка Ag_2CO_3 .

Опыт 3. Влияние величины произведения растворимости электролита на его способность к химическому взаимодействию

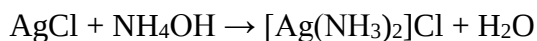
В трех пробирках отдельно получить осадки хлорида, бромида и иодида серебра взаимодействием растворов калиевых или натриевых солей галогенов с нитратом серебра AgNO_3 .





Отметить цвет осадков. К осадкам в каждую пробирку добавить по 2 – 3 мл раствора аммиака NH_4OH . Размешать содержимое пробирки стеклянной палочкой.

В каком случае осадок растворяется быстро? Осадок, какого вещества практически не растворяется?



Написать выражения произведений растворимости для хлорида, бромида и иодида серебра и указать их числовые значения (см. приложение). Объяснить причину растворения галогенидов серебра в аммиаке. Почему бромид серебра растворяется в аммиаке медленнее, чем хлорид, а иодид серебра практически нерастворим в аммиаке?

Упражнение для самоконтроля

1. Если к раствору, содержащему ионы Ba^{2+} и Ca^{2+} в одинаковой концентрации прибавлять по каплям разбавленный раствор Na_2SO_4 , то какой осадок образуется первым? Ответить на аналогичный вопрос, заменив раствор сульфата натрия раствором оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (см. приложение 4).

2. Произведение растворимости PbI_2 равно $8,7 \cdot 10^{-6}$. Вычислите концентрацию ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе иодида свинца.

Ответ: $[\text{Pb}^{2+}] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $[\text{I}^-] = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

3. В 6,0 л насыщенного раствора PbSO_4 содержится 0,186 г Pb^{2+} -ионов. Вычислите произведение растворимости. *Ответ:* $2,25 \cdot 10^{-8}$.

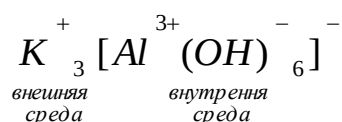
4. Произведение растворимости PbSO_4 равно $2,3 \cdot 10^{-8}$. Образуется ли осадок, если к 0,1 м раствору Na_2SO_4 прибавить равный объем 0,1 м раствора $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$?

8 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическое введение

Комплексными называются соединения, содержащие сложный комплексный ион, у которого имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму.

Согласно теории строения комплексных соединений А. Вернера, большинство комплексных соединений имеет в своем составе внутреннюю сферу (комплексный ион) и внешнюю. Например: гексагидроксоалюминат калия



Al^{3+} – комплексообразователь (центральный ион);

OH^- – лиганд; 6 – координационное число.

Координационное число определяется числом связей между комплексообразователем и лигандами. Оно совпадает с числом лигандов в том случае, если лиганды монодентатные (один лиганд соединён с комплексообразователем одной связью). OH^- , CN^- , NH_3 – монодентатные лиганды.

Степень окисления комплексообразователя определяют исходя из правила: **заряд комплексного иона является алгебраической суммой зарядов комплексообразователя и лигандов.**

Например:

$K_2[Pt^{4+}Cl_6]^{2-}$ гексахлороплатинат (IV) калия

$K_3[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$ гексацианоферрат(III) калия

По знаку заряда различают комплексы:

Катионный комплекс:

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – хлорид диамминсеребра(I);

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамминмеди(II);

$[Al(H_2O)_4(OH)_2]Cl$ – хлорид тетрааквадигидроксоалюминия;

Анионный комплекс:

$K_2[HgI_4]$ – тетрайодомеркурат(II) калия;

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат(II) калия;

$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ – дитиосульфатоаргентат(I) натрия

Нейтральный комплекс:

$[PtCl_4(NH_3)_2]$ – диамминтетрахлороплатина;

$[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонилникель

Комплексные соединения диссоциируют по двум ступеням:

1. $[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$, как **сильный электролит**
2. $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2 NH_3$, как **очень слабый электролит.**

Константа равновесия диссоциации комплексного иона называется **константой нестойкости (K_n)**.

$$K_n = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

Чем больше величина K_n , тем менее устойчив комплексный ион.

Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться со способами получения комплексных соединений и их свойствами

Опыт 1. Получение аммиачного комплекса меди

В пробирку налить 1 мл раствора сульфата меди $CuSO_4$, затем прилить избыток раствора гидроксида аммония NH_4OH . Образуется комплексное соединение василькового цвета – сульфат тетраамминмеди (II).



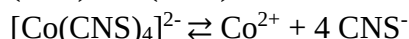
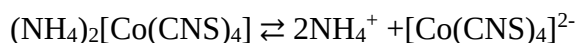
Опыт 2. Разрушение комплекса при разбавлении водой

В пробирку насыпать несколько кристалликов соли изотиоцианата аммония NH_4CNS и добавить 2–3 капли нитрата кобальта (II) $Co(NO_3)_2$. Наблюдать образование темно-синей окраски раствора комплексной соли – тетратиоцианатокобальтата (II) аммония.



Разбавить полученный раствор водой до появления розовой окраски, характерной для свободного иона Co^{2+} . Прочность комплексного иона во многих случаях зависит от концентрации раствора.

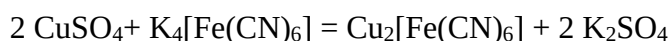
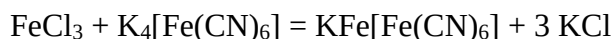
Уравнения диссоциации комплексной соли по I и II ступени и выражение константы нестойкости комплексного иона имеют вид:



$$K_n = \frac{[Co^{2+}] \cdot [CNC^-]^4}{[[Co(CNS)_4]^{2-}]}$$

Опыт 3. Взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с хлоридом железа (II) и сульфатом меди (II)

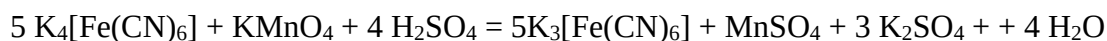
В пробирку налить по 1 мл раствора хлорида железа (III) $FeCl_3$ и добавить 1 мл раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$. В пробирку налить 1 мл раствора сульфата меди (II) $CuSO_4$ и добавить 1 мл раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$.



Укажите цвет полученных комплексных соединений.

Опыт 4. Окисление гексацианоферрата (II) калия перманганатом калия

К раствору KMnO_4 добавить немного 2н раствора H_2SO_4 и раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+2}$ до обесцвечивания KMnO_4 . В ходе реакции перманганат ион MnO_4^- восстанавливается до бесцветных ионов Mn^{2+} . При этом образуется комплексная соль, содержащая трехвалентное железо $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{+3}$.

**Упражнения для самоконтроля**

1. Назовите комплексные соединения. Определите степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях

- а) $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_3)]\text{Cl}_2$; б) $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]$; в) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$;
г) $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$; д) $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]$; е) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; ж) $\text{K}_4[\text{CoF}_6]$

2. Напишите формулы следующих комплексных соединений, уравнения их диссоциации и выражения $K_{\text{нест.}}$ для комплексных ионов:

- а) хлорида тетраамминкобальта; б) тринитрокупрата (II) калия;
в) тетрародано платината (II) калия; г) гексацианоферрата (III) калия

9 ОКИСЛИТЕЛЬНО - ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**Теоретическое введение**

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) протекают с изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав молекул реагирующих веществ. **Степень окисления** – это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что все связи в соединении являются чисто ионными, а само соединение состоит из ионов. Изменение степени окисления связано с переходом электронов или со смещением общей электронной плотности (общих электронных пар) к наиболее электроотрицательному атому.

Степень окисления можно определить для каждого атома в любом соединении, руководствуясь определенными положениями, суть которых сводится к следующему:

1. Атом элемента в простом веществе имеет нулевую степень окисления (H_2^0 , N_2^0 и другие).

2. Все металлы в своих соединениях характеризуются только положительными степенями окисления. Постоянную степень окисления проявляют металлы щелочные (+1), щелочноземельные (+2), алюминий (+3).

3. Водород в соединениях с неметаллами имеет степень окисления (+1), а в металлических гидридах (–1). Например: H^+Cl^- , $\text{H}_2^+\text{S}^{2-}$, Na^+H^- , $\text{Ca}^{2+}\text{H}_2^-$.

4. Кислород во всех соединениях имеет степень окисления (-2) . Исключения: пероксиды (H_2^+O_2^- , $\text{Na}_2^+\text{O}_2^-$) и $\overset{+2}{\text{O}}\overset{-}{\text{F}}_2$.

5. Галогены в соединениях с водородом и металлами проявляют отрицательную степень окисления (-1) .

Окисление – это процесс отдачи электронов атомами, молекулами или ионами. В электронейтральном атоме заряд ядра, определяемый количеством протонов, равен заряду электронов. При окислении число электронов уменьшается, а количество протонов остается неизменным. Поэтому степень окисления повышается $(-\bar{e}, \text{CO}\uparrow)$.

Восстановление – процесс присоединения электронов. При восстановлении степень окисления понижается, поскольку электроны имеют отрицательный заряд $(+\bar{e}, \text{CO}\downarrow)$.

Положительная степень окисления указывает на недостаток электронов, а отрицательная – на их избыток по сравнению с электронейтральным атомом.

К *типичным окислителям* относятся кислород O_2 , галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), ионы металлов (Au^{3+} , Fe^{3+} , Ag^+), некоторые вещества, которые содержат в своем составе атомы в высших степенях окисления ($\overset{+7}{\text{KMnO}}_4$, $\overset{+6}{\text{K}}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\text{O}_7$, $\overset{+5}{\text{NaNO}}_3$ и др.), и потому способные только понижать свою степень окисления.

К *типичным восстановителям* относятся металлы (Fe , Zn , Al и другие), водород H_2 , углерод C , а также ряд соединений, содержащих в своем составе атомы с отрицательной степенью окисления (H_2S^{-2} , N^{-3}H_3).

Вещества, содержащие в своем составе атомы с промежуточной степенью окисления, и, следовательно, способные как повышать, так и понижать степень окисления, могут выполнять функцию как восстановителя, так и окислителя в зависимости от компонента реакции, т.е. проявлять окислительно-восстановительную двойственность KN^{+3}O_2 , $\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$, Mn^{+4}O_2 .

Экспериментальная часть

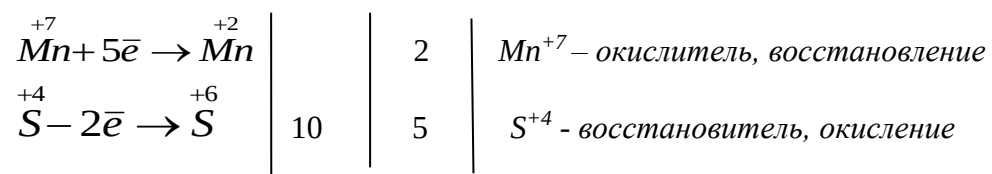
Цель работы: ознакомиться с основными типами и частными случаями окислительно-восстановительных реакций

1. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления – это реакции, в которых окислителем и восстановителем являются разные вещества.

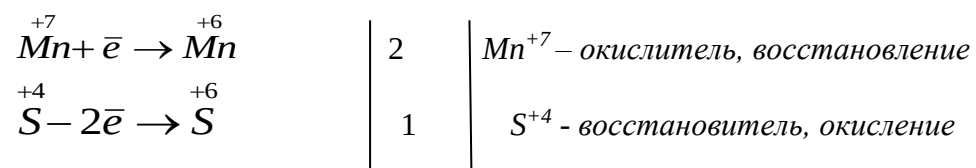
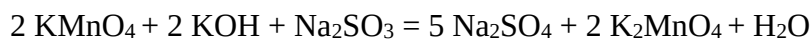
Опыт 1. Окислительные свойства перманганата калия в зависимости от реакции среды

В три пробирки налить по 1 – 2 мл раствора перманганата калия KMnO_4 . В одну добавить немного 2н раствора серной кислоты, во вторую – щелочи (KOH или NaOH), а в третью – воду добавлять не нужно, так как мы работаем с водными растворами солей. В каждую из пробирок *прилить до изменения окраски* свежеприготовленный раствор сульфита натрия Na_2SO_3 . Течение этих реакций можно выразить следующими схемами уравнений:

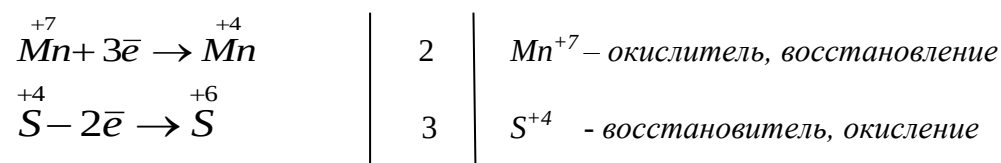
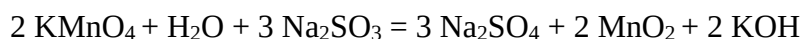
а) в кислой среде



б) в щелочной среде



в) в нейтральной среде

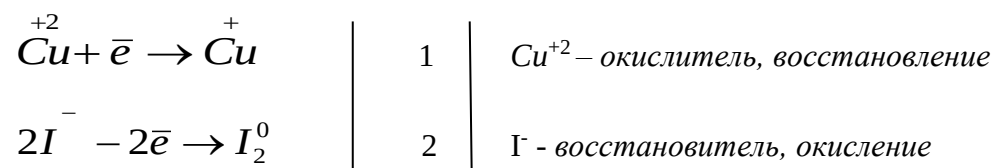


Отметьте окраску продуктов реакций (MnSO_4 , K_2MnO_4 , MnO_2) в уравнениях под формулами.

2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления – это реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов, входящих в состав одного и того же соединения в результате перехода электронов внутри молекулы вещества.

Опыт 2. Взаимодействие сульфата меди (II) с иодидом калия

К 1-2 мл раствора соли двухвалентной меди (CuSO_4 или CuCl_2) прибавить столько же крахмала и раствора иодида (KI или NaI). Наблюдать образование осадка, содержащего иодид меди (II) и свободный йод.

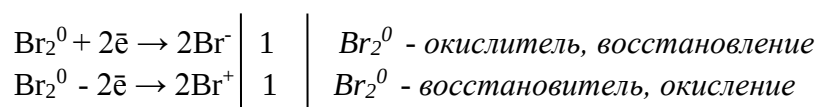


3. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления), – это реакции в которых часть атомов одного и того же элемента электроны отдает, а другая часть их принимает.

Опыт 3. Реакция диспропорционирования брома

Налить в пробирку 1-2 мл бромной воды (Br_2) и добавить к ней немного раствора щелочи (KOH или NaOH) до обесцвечивания раствора.

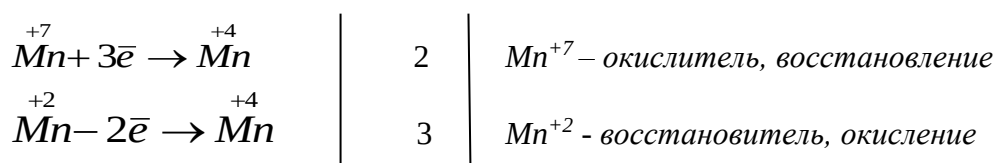
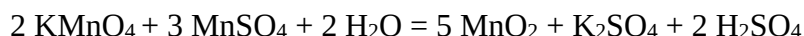
Напишите уравнение реакции брома со щелочью, учитывая, что при этом получаются соли бромоводородной (HBr) и бромноватистой (HBrO) кислот. Укажите окислитель и восстановитель.



4. Реакции компропорционирования – это реакции, в которых участвуют два вещества, содержащие атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления. В результате реакции получается вещество, содержащее атомы того же элемента в промежуточной степени окисления.

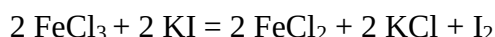
Опыт 4. Взаимодействие сульфата марганца с перманганатом калия

К 1-2 мл раствора перманганата калия KMnO_4 добавить немного раствора сульфата марганца MnSO_4 . Что наблюдается? Течение реакции можно выразить схемой уравнения:



Опыт 5. Взаимодействие хлорида железа (III) с иодидом калия

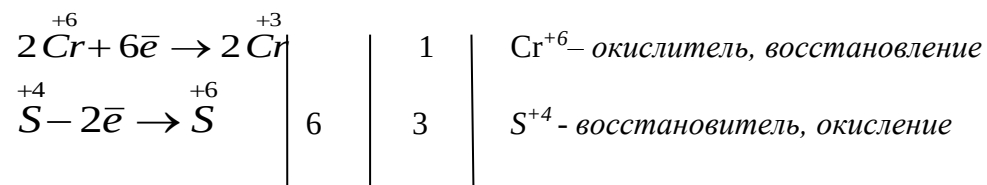
Налить в пробирку 1-2 мл хлорида железа (III) FeCl_3 , добавить столько же иодида (KI или NaI) и несколько капель крахмала (индикатор на присутствие свободного иода). Что наблюдается?



Напишите схемы электронных превращений, укажите окислитель и восстановитель.

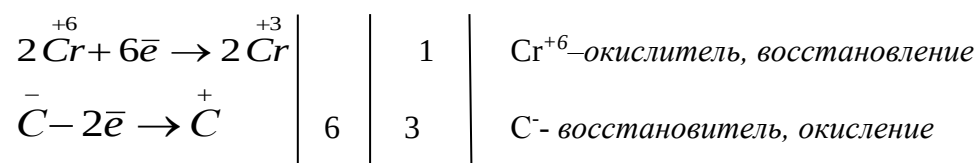
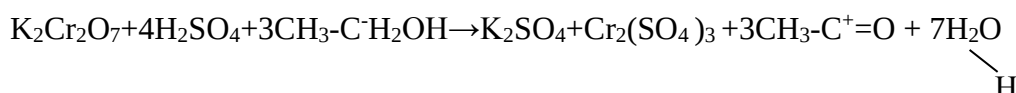
Опыт 6. Окислительные свойства дихромата калия

Налить в пробирку 1 мл дихромата калия, добавить 1 мл 2н раствора серной кислоты и добавить 2 мл сульфита натрия. Как изменился цвет раствора?

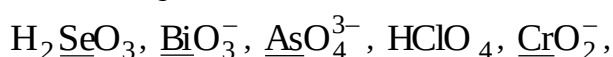
**Опыт 7.** Окисление хромовой смесью органического вещества (спирта)

В пробирку наливают 2-3 мл хромовой смеси ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4$) и прибавляют к ней 1 мл этанола. Происходит быстрое окисление этанола в уксусный альдегид, что сопровождается появлением резкого своеобразного запаха. Оранжевый цвет хромовой смеси меняется на сине-зеленый цвет хромовых квасцов.

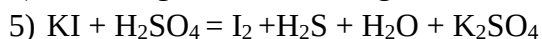
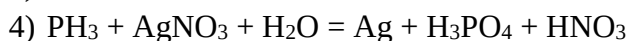
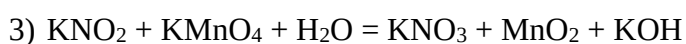
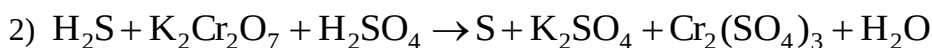
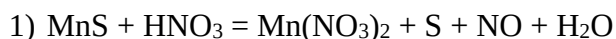
Реакция протекает при комнатной температуре. Обратите внимание, что органическое вещество проявляет восстановительные свойства.

**Упражнения для самоконтроля**

1. Определите степени окисления подчеркнутых элементов в молекулах и ионах:



2. Составьте электронные уравнения и подберите коэффициенты для следующих окислительно-восстановительных реакций, укажите их тип:



10 S-МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Теоретическое введение

Элементы главных подгрупп I (за исключением водорода) и II групп Периодической системы относятся к s-металлам. Металлы группы IA называют *щелочными*. Они имеют на внешнем электронном уровне атома по одному электрону (s^1), отличаются низкими потенциалами ионизации и являются очень сильными восстановителями. В соединениях с другими элементами щелочные металлы всегда одновалентны, степень окисления равна +1.

IIA подгруппу формируют типические элементы – бериллий Be и магний Mg и элементы подгруппы кальция – кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra. Металлы Ca, Sr, Ba называют *щелочноземельными*, поскольку их гидроксиды обладают щелочными свойствами, а оксиды сходны с оксидами алюминия и тяжелых металлов (так называемых земель). В атомах элементов группы IIA валентными являются два электрона (s^2). Их степень окисления равна +2. S-металлы проявляют резко выраженные металлические свойства. Щелочные металлы энергично разлагают воду, выделяя водород, например:

$$2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH} + \text{H}_2 \uparrow$$

Взаимодействия калия с водой сопровождается самовоспламенением выделяющегося водорода, а рубидия и цезия – взрывом. Кальций, стронций и барий вступают в реакцию с водой бурно, магний лучше взаимодействует с горячей водой, бериллий с водой практически не реагирует.

Оксиды и гидроксиды щелочных металлов хорошо растворяются в воде и являются сильными основаниями – щелочами. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ является растворимым гидроксидом, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – малорастворим. Гидроксиды магния и бериллия не растворимы в воде. Гидроксиды элементов группы IIA являются сильными основаниями, за исключением $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Среди s-металлов только у бериллия его оксид и гидроксид проявляют амфотерные свойства. Соли s-элементов известны практически для всех кислот. Обычно это бесцветные кристаллические вещества с ионной химической связью (кроме ряда соединений бериллия), обладают высокими температурами плавления, электрической проводимостью своих растворов в воде и расплавов.

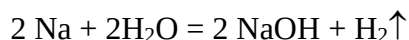
Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить химические свойства s-металлов и их важнейших соединений на примерах натрия, магния, кальция и бария.

Опыт 1. Взаимодействие натрия с водой

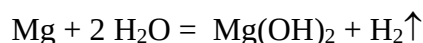
При проведении опыта следует соблюдать технику безопасности! Налить в пробирку 2-3 мл дистиллированной воды. В пробирку капнуть фенолфталеин. Пинцетом взять 1 кусочек натрия. Обратить внимание на быстрое потускнение свежего надреза. С

помощью фильтровальной бумаги удалить с поверхности натрия керосин, затем опустить его в пробирку. Реакция протекает очень интенсивно, поэтому пробирка должна находиться в штативе. Какой газ выделяется? Почему изменилась окраска раствора?



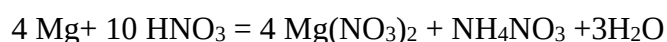
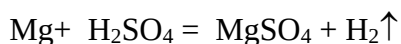
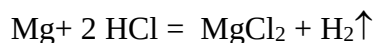
Опыт 2. Взаимодействие магния с водой

Налить в пробирку 2-3 мл дистиллированной воды, капнуть фенолфталеин, опустить немного порошка магния. Протекает ли реакция в обычных условиях? Нагреть пробирку в пламени горелки, соблюдая технику безопасности. Что наблюдается?



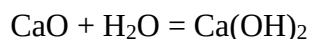
Опыт 3. Взаимодействие магния с кислотами

В пробирку налить 2 мл разбавленного раствора соляной кислоты HCl и добавить немного порошка магния. Аналогично провести реакции с 2н раствором серной кислоты H₂SO₄ и с разбавленной азотной кислотой HNO₃. Магний – очень активный металл, поэтому необходимо соблюдать технику безопасности при выполнении опыта.



Опыт 4. Взаимодействие оксида кальция (негашеной извести) с водой

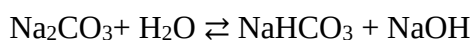
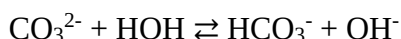
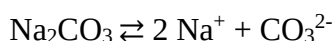
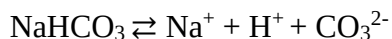
Положить в сухую фарфоровую чашку немного оксида кальция и смочить из пипетки 5 – 6 каплями воды. Что происходит? Как в технике называется этот процесс? Покажите, что в опыте получена гашеная известь.



Опыт 5. Реакция среды в растворах карбоната и гидрокарбоната натрия

В одну пробирку прилить 2 – 3 мл насыщенного раствора карбоната натрия Na₂CO₃, в другую столько же насыщенного раствора гидрокарбоната натрия NaHCO₃, в третью – дистиллированной воды. В каждую пробирку капнуть лакмус. Сравнить окраску индикатора в растворах солей с его окраской в дистиллированной воде.

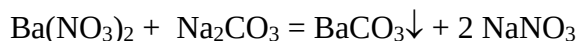
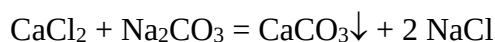
Написать молекулярно-ионные и молекулярные уравнения реакций гидролиза солей и уравнения диссоциации солей. Почему раствор соли NaHCO₃ имеет нейтральную среду, а Na₂CO₃ - щелочную?



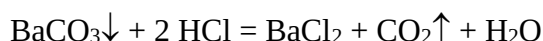
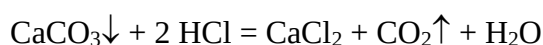
Опыт 6. Получение карбонатов кальция и бария

Получить осадок карбоната кальция взаимодействием раствора хлорида кальция CaCl_2 с раствором карбоната натрия Na_2CO_3 . Получить осадок карбоната бария взаимодействием нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с раствором карбоната натрия Na_2CO_3 . Подействовать на полученные карбонаты раствором 2 н HCl , добавляя её по каплям.

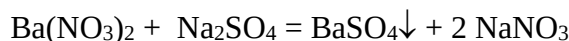
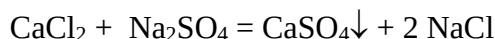
Записать в тетрадь уравнения реакций:
образования карбонатов кальция и бария



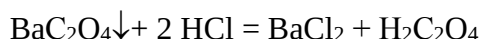
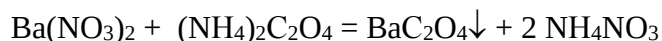
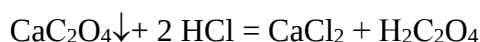
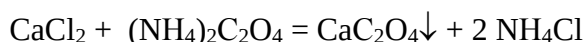
и их растворения в хлороводородной кислоте

**Опыт 7.** Получение сульфатов кальция и бария

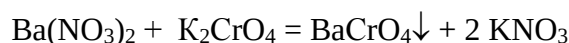
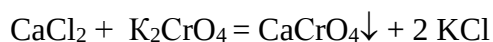
В две пробирки налить по 1-2 мл растворов солей: в первую – соли кальция, во вторую – соли бария. В каждую добавить по 1-2 мл раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Отметьте различную скорость образования осадков. Испытать действие 2н HCl на полученные сульфаты.

**Опыт 8.** Получение оксалатов кальция и бария

В две пробирки налить по 1-2 мл растворов солей: в первую – соли кальция, во вторую – соли бария. В каждую добавить по 1-2 мл раствора оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Испытать действие 2н HCl на полученные оксалаты. Написать уравнения реакций образования оксалатов кальция и бария и их растворения в соляной кислоте.

**Опыт 9.** Получение хроматов кальция и бария

В две пробирки налить по 1-2 мл растворов солей: в первую – соли кальция, во вторую – соли бария. В каждую добавить по 1-2 мл раствора хромата калия K_2CrO_4 . Отметьте их цвет. Испытать действие уксусной кислоты на осадок хромата кальция. На хромат бария подействовать соляной кислотой HCl . Написать уравнения реакций образования хроматов кальция и бария:



взаимодействия хромата кальция с уксусной кислотой:



взаимодействия хромата бария с соляной кислотой:



Опыт 10. Окрашивание пламени солями щелочных и щелочноземельных металлов

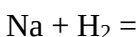
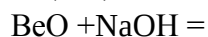
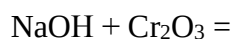
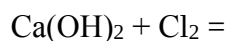
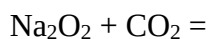
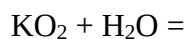
Опыт проводится в вытяжном шкафу. В шесть фарфоровых тиглей поместить по половине микрошпателя соединений лития, натрия, калия, кальция, стронция, бария. Залить соли до половины объема тиглей этиловым спиртом, перемешать с целью некоторого растворения соединений в спирте и поджечь. Наблюдать окрашивание пламени, которое особенно заметно в конце горения. В отчете отметить, что **соли лития окрашивают пламя в карминово-красный цвет, соли натрия – в желтый, соли калия – в бледно фиолетовый, соли кальция - в кирпично-красный, соли стронция – в карминово-красный, соли бария – в желто-зеленый цвет.**

Упражнения для самоконтроля

1. Написать уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить переходы:



2. Закончить уравнения реакций:



11 Р-МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

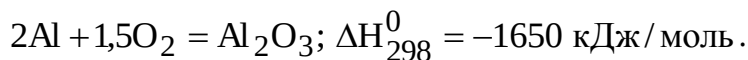
Теоретическое введение

К *p*-металлам относятся элементы III-V групп главных подгрупп, которые образуют в периодической системе диагональ амфотерности (Al, Ge, Sb, Po), а также примыкающие к ним металлы (Sn, Pb и др.). У *p*-металлов металлические свойства (способность терять электроны) выражены слабее, чем у типичных металлов (щелочных и щелочноземельных). Общая электронная формула атомов *p*-металлов ns^2np^{0-4} предполагает большое разнообразие степеней окисления, большую способность удерживать собственные электроны, постепенное понижение их восстановительной способности и появления окислительной способности, особенно в высоких степенях окисления, например, у Pb^{+4} .

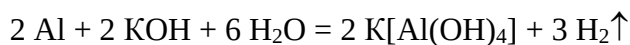
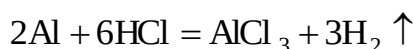
Алюминий и его соединения

Электронная формула атома алюминия $1s^22s^22p^63s^23p^1$. Во всех устойчивых соединениях степень окисления алюминия равна +3.

Алюминий химически активен: с хлором и бромом он реагирует при комнатной температуре, с йодом – при нагревании или в присутствии воды. При 800 °С алюминий взаимодействует с азотом, при 2000 °С – с углеродом. Алюминий проявляет высокое химическое сродство к кислороду:



На воздухе алюминий покрывается очень прочной оксидной пленкой. Если механическим воздействием снять оксидную пленку, алюминий становится крайне реакционноспособным. Он энергично взаимодействует с водой и водными растворами щелочей и кислот, вытесняя водород и образуя катионы и анионы:



Сильно разбавленные, а также концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 на алюминий не действуют. Под действием концентрированных кислот он пассивируется. С уксусной и фосфорной кислотами он не взаимодействует.

Растворимость алюминия в кислотах

HCl	H ₂ SO ₄		HNO ₃	
	средняя концентрация	концентрированная	средняя концентрация	концентрированная
Растворяется с выделением H ₂ .	Растворяется с выделением H ₂	Растворяется при нагревании с выделением S (SO ₂ , H ₂ S). «Пассивируется» на холоду	Трудно растворяется с выделением NO (N ₂ O).	Растворяется при нагревании с выделением NO ₂ . «Пассивируется» на холоду

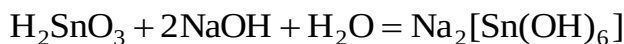
Алюминий образует оксид Al_2O_3 и гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$, которые имеют амфотерный характер. Соли алюминия, образованные сильными кислотами, в следствие, гидролиза показывают в растворах кислую реакцию среды. Соли алюминия слабых многоосновных кислот Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и другие подвергаются полному гидролизу.

Олово, свинец и их соединения

Олово и свинец – элементы главной подгруппы IV группы. Электронная конфигурация атома олова $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$, атома свинца $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$. Характерные степени окисления +2, +4.

Оксиды типа ЭО (PbO , SnO) устойчивы, проявляют амфотерные свойства. Соответствующие им гидроксиды также амфотерны. Свинцовистая кислота (H_2PbO_2) при растворении в щелочах образует плюмбиты, например, K_2PbO_2 – плюмбит калия. Соли оловянистой кислоты (H_2SnO_2) – станниты – неустойчивы. В растворах станниты существуют в гидратированных формах, образуя гидроксостанниты, например: $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$

Соединения типа ЭО₂ (PbO_2 , SnO_2) и их гидроксиды амфотерны. Гидроксид олова (IV) – оловянная кислота H_2SnO_3 имеет переменный состав: $m\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Известна она в двух модификациях: α – оловянная кислота и β – оловянная кислота. Обе они имеют переменный состав, но α – оловянная кислота более реакционноспособная, а β – оловянная кислота практически не растворима в водных растворах кислот и щелочей. α – оловянная кислота легко растворяется в щелочах, образуя соли гидроксостаннаты:



Для свинца характерна способность к образованию смешанных оксидов состава Pb_2O_3 ($\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) и Pb_3O_4 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) (сурик). Первый из которых можно рассматривать как свинцовую соль метасвинцовой кислоты $\text{Pb}(\text{PbO}_3)$, а второй – как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$.

При повышении температуры олово и свинец взаимодействуют с большинством неметаллов. Соли, отвечающие несуществующей в свободном состоянии свинцовой кислоте (H_2PbO_3) называют плюмбатами.

Растворимость свинца и олова в кислотах

	HCl	H ₂ SO ₄		HNO ₃	
		Разбавленная	Концентрированная	Разбавленная	Концентрированная
Pb	Почти не растворяется, так как PbCl_2 нерастворим на холоду.	Почти не растворяется, так как PbSO_4 нерастворим.	Растворяется при нагревании с выделением SO_2 , и образованием $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$.	Растворяется при нагревании с выделением NO .	Растворяется при нагревании с выделением NO_2 .
Sn	Действует очень медленно. Растворяется с выделением H_2	Растворяется с выделением водорода, но действует очень медленно	Растворяется при нагревании с выделением SO_2 , и образованием $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$.	Растворяется с образованием NH_4NO_3	Растворяется лучше при нагревании с выделением NO_2 и образованием H_2SnO_3

Для олова более устойчивыми являются соединения с высшей валентностью (IV). Поэтому соединения олова (II) являются сильными восстановителями, например:

$$\text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 = \text{SnCl}_4 + 2\text{FeCl}_2$$

Для свинца, наоборот, наиболее устойчивыми являются соединения свинца (II). Поэтому соединения свинца (IV) проявляют себя как окислители, например, PbO_2 обладает сильными окислительными свойствами.

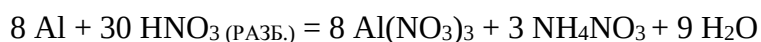
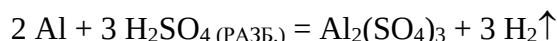
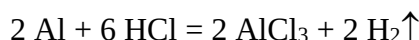
Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить химические свойства р-металлов и их важнейших соединений на примерах алюминия, олова и свинца.

I Свойства алюминия

Опыт 1. Взаимодействие алюминия с кислотами (Опыт выполнять под тягой!)

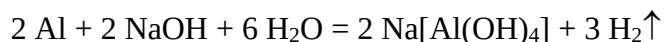
А. В три пробирки налить 2н растворы кислот: в одну - HCl , в другую – H_2SO_4 , в третью пробирку – HNO_3 . Опустить в каждую из пробирок немного стружек алюминия (или алюминиевую пудру). В каком случае реакция идет интенсивно? В какой кислоте алюминий при комнатной температуре не растворяется? Написать уравнения протекающих реакций. Какие газообразные продукты выделяются при взаимодействии алюминия с разбавленными кислотами?



Опыт 2. Растворение алюминия в водном растворе щелочи

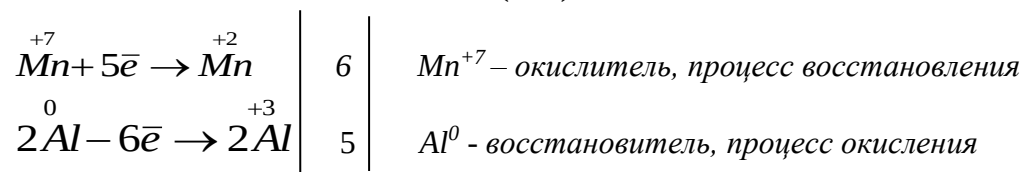
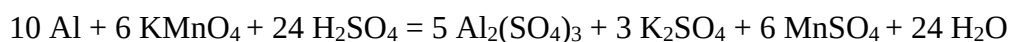
Внести в пробирку 2-3 мл раствора щелочи (NaOH) и один микрошпатель алюминиевой пудры. Через некоторое время наблюдать признаки реакции – растворение алюминия и выделение водорода.

Реакция протекает по схеме:



Опыт 3. Окисление алюминия перманганатом калия

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора серной кислоты, 1 – 2 капли перманганата калия и всыпать немного порошка алюминия. Через некоторое время наблюдать обесцвечивание перманганата.



II Свойства соединений алюминия

Опыт 4. Получение и изучение свойств гидроксида алюминия

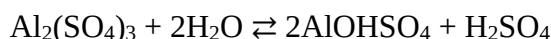
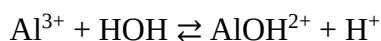
а) К раствору соли алюминия в пробирке прилить по каплям раствор гидроксида натрия до появления осадка. Отметить цвет и характер осадка. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{NaOH} = 2 \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$

б) Разделить осадок на две части и исследовать его отношение к раствору HCl и NaOH . Сделать вывод о химическом характере гидроксида алюминия.



Опыт 5. Гидролиз солей алюминия

Испытать растворы хлорида калия, сульфата натрия, хлорида магния, сульфата алюминия лакмусом. Объяснить изменение цвета и сделать вывод о силе гидроксидов магния и алюминия как оснований. Уравнения гидролиза сульфата алюминия (по I ступени) в молекулярной и ионной формах имеют вид:



III. Восстановительные свойства соединений олова (II)

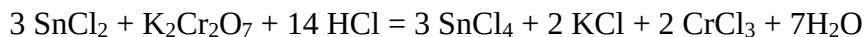
Опыт 6. Восстановление хлоридом олова (II) перманганата калия.

В пробирку налить 1-2 мл раствора перманганата калия, подкислить 2 – 3 каплями 2н раствора соляной кислоты HCl , затем прилить раствор хлорида олова (II) SnCl_2 до обесцвечивания раствора.



Опыт 7. Восстановление хлоридом олова (II) дихромата калия

В пробирку с раствором дихромата калия (1мл) добавить 2-3 капли 2н HCl и прилить несколько капель раствора хлорида олова (II) SnCl_2 до появления зеленой окраски.



IV. Окислительные свойства оксида свинца (IV)

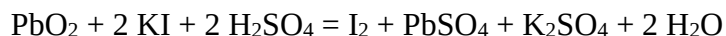
Опыт 8. Окисление оксидом свинца (IV) сульфата марганца (II)

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора азотной кислоты, добавить немного (на кончике шпателя) оксида свинца (IV) и 1 каплю раствора сульфата марганца (II). Содержимое осторожно прокипятить, дать отстояться и отметить окраску раствора.

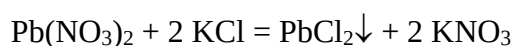
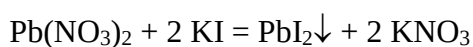


Опыт 9. Окисление оксидом свинца (IV) иодида калия

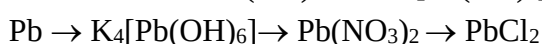
В пробирку налить 1 – 2 мл раствора иодида калия, 4 – 5 капель раствора серной кислоты и один микрошпатель оксида свинца (IV). Подогреть над пламенем спиртовки. Отметить изменение окраски раствора. Для подтверждения выделения свободного йода добавить 1 каплю раствора крахмала.

**V. Качественные реакции соединений свинца (II)****Опыт 10.** Получение хлорида свинца (II), иодида свинца (II)

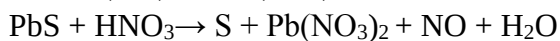
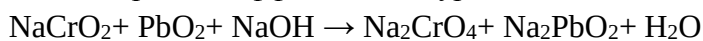
В две пробирки налить по 1-2 мл нитрата свинца. В одну пробирку прилить 5 капель иодида калия, в другую - хлорида калия. Какой цвет приобретают осадки?

**Упражнения для самоконтроля**

1. Напишите уравнения реакций согласно схеме:



2. Подберите коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций:



12 d-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

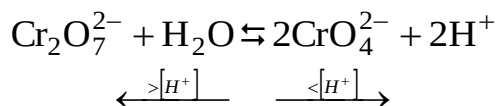
Теоретическое введение

Элементы *d*-электронного семейства называют переходными металлами. Они проявляют металлические свойства. Это связано с электронной конфигурацией их атомов – два электрона на внешнем электронном слое. Исключение составляют элементы 2-ой и 6-ой групп с электронной конфигурацией ns^1 . Сокращённая электронная формула переходных металлов $ns^{2(1)}(n-1)d^{1-10}$. За исключением цинка, кадмия и ртути, все переходные металлы имеют недостроенную *d*-оболочку. Цинк, кадмий и ртуть относятся к переходным металлам, поскольку они близки им по ряду свойств. Отличаются же они проявлением единственной степени окисления +2 и в этом отношении они похожи на *s*-элементы – щелочно-земельные металлы, с которыми они находятся в одной группе. Переходные элементы побочной подгруппы III группы также имеют одну степень окисления +3. Все же остальные переходные элементы отличает разнообразие проявляемых степеней окисления, обилие окислительно-восстановительных реакций, широкое изменение кислотно-основных свойств в соединениях. Так, оксиды и гидроксиды переходных элементов, в которых они имеют низшую степень окисления, проявляют обычно основные свойства (например, MnO и $Mn(OH)_2$), в то время как высшие оксиды и гидроксиды характеризуются амфотерными, (TiO_2 и $Ti(OH)_4$) или чаще кислотными (Mn_2O_7 и $HMnO_4$) свойствами.

Хром и его соединения

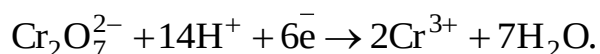
Электронная формула хрома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Хром проявляет степени окисления +2, +3, +6. Хром образует с кислородом три оксида: CrO (основной), Cr_2O_3 (амфотерный), CrO_3 (кислотный). Хром образует гидроксиды $Cr(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ или $HCrO_2$ (H_3CrO_3) и кислоты – хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $H_2Cr_2O_7$. Соли - хроматы окрашены в жёлтый цвет (цвет иона CrO_4^{2-}), дихроматы в оранжевый (цвет иона $Cr_2O_7^{2-}$). Растворы солей трехвалентного хрома имеют зелёный или фиолетовый цвет.

Ионы CrO_4^{2-} и $Cr_2O_7^{2-}$ превращаются друг в друга при изменении концентрации ионов водорода по уравнению:



В кислой среде ион CrO_4^{2-} превращается в ион $Cr_2O_7^{2-}$. В щелочной среде связываются ионы водорода ($H^+ + OH^- = H_2O$) и реакция протекает в направлении образования иона CrO_4^{2-} .

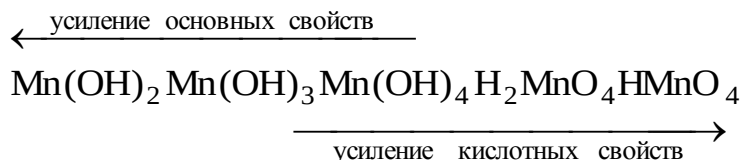
Хроматы и дихроматы – сильные окислители. Наиболее сильно окислительные свойства они проявляют в кислой среде, при этом соединения хрома (VI) восстанавливаются до соединений Cr^{3+} :



Марганец и его соединения

Электронная формула атома марганца $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. В соединениях марганец проявляет степень окисления +2 + 3 + 4 + 6 +7. Получены соединения марганца со степенью окисления +5 (например, Na_3MnO_4 – вещество синего цвета).

Известны следующие оксиды марганца: MnO , Mn_2O_3 (основные), MnO_2 (амфотерный), MnO_3 , Mn_2O_7 (кислотные). Так как повышение валентности связано с увеличением его заряда и уменьшением радиуса, диссоциация гидроксидов марганца протекает различно:



Соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4 (манганаты) имеют темно-зеленый цвет. Все производные марганца (VI) являются сильными окислителями и легко восстанавливаются до MnO_2 (в щелочной среде) или солей Mn^{2+} (в кислой). Действием очень сильных окислителей (например, свободного хлора) манганаты могут быть окислены до солей марганцовой кислоты. Соли марганцовой кислоты HMnO_4 (перманганаты) окрашены, как правило, в фиолетово-красный цвет иона MnO_4^- . Из солей HMnO_4 особенно часто приходится иметь дело с перманганатом калия KMnO_4 . Перманганат калия – сильнейший окислитель. Характер его восстановления в кислой среде (до Mn^{2+}), в щелочной (до MnO_4^{2-}), в нейтральной (до MnO_2).

Железо и его соединения

Электронная формула атома железа $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. В своих химических соединениях железо преимущественно проявляет степень окисления +2 и +3. Может проявлять степень окисления +6, например, феррат калия K_2FeO_4 .

Железу соответствует три устойчивых оксида FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Все они имеют преимущественно основной характер. Гидроксиды Fe(OH)_2 и Fe(OH)_3 – труднорастворимые соединения.

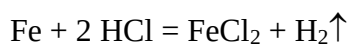
Почти все соли, образуемые железом с сильными кислотами, растворимы в воде. Гидратированные ионы Fe^{2+} окрашены в бледно-зелёный цвет, а растворы солей железа (III) окрашены в коричневый цвет.

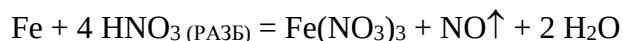
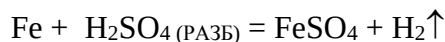
Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить химические свойства соединений *d*-элементов и их соединений на примерах хрома, марганца и железа.

Опыт 1. Взаимодействие железа с кислотами (опыт проводить под тягой)

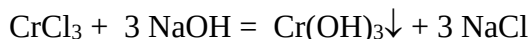
В три пробирки налить по 1 – 2 мл 2 н растворов кислот: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl . В каждую из пробирок внести немного железных опилок. Что наблюдается?





Опыт 2. Получение гидроксида хрома (III) и изучение амфотерных свойств

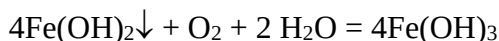
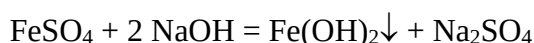
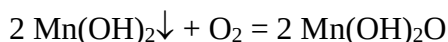
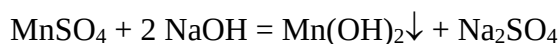
В пробирку налить 1 – 2 мл раствора соли хрома (III). Добавить несколько капель щелочи (KOH и NaOH) до образования осадка. Содержимое пробирок разделить пополам. Испытать полученный гидроксид на растворимость в избытке 2 н раствора HCl и щелочи.



Опыт 3. Получение гидроксидов марганца (II) и железа (II) и окисление их кислородом воздуха

В одну пробирку налить 1 – 2 мл соли марганца (II), в другую пробирку - соли железа (II) (можно взять соль Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Затем в каждую из пробирок прилить по несколько капель раствора NaOH до выпадения осадков гидроксидов. Отметить цвет полученных гидроксидов. Разделить каждый осадок на две части. Отметить побурение осадков вследствие окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} и Fe^{2+} до Fe^{3+} . Ко вторым частям осадков добавить по 2-3 капли 2 н раствора HCl. Что наблюдается?

Уравнения реакций получения гидроксидов марганца (II) и железа (II), и их взаимодействия с кислотой и кислородом воздуха имеют вид:



Опыт 4. Восстановительные свойства железа (II)

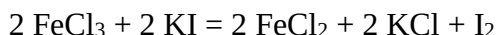
В пробирку налить 1-2 мл раствора перманганата калия KMnO_4 и 4-5 капель 2 н раствора серной кислоты H_2SO_4 . Затем добавить несколько капель раствора сульфата железа (II) FeSO_4 до обесцвечивания перманганата калия.



Опыт 5. Окислительные свойства железа (III)

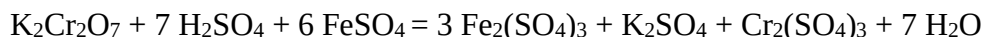
Налить в пробирку 1 – 2 мл раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и столько же раствора иодида калия KI. Определить по окраске образующееся соединение.

Для подтверждения присутствия в растворе свободного йода в пробирку с 1-2 мл раствора крахмала добавить 1-2 капли полученного раствора.



Опыт 6. Окислительные свойства соединений хрома (VI)

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора дихромата калия, подкислить его 2н раствором серной кислотой H_2SO_4 (3 – 4 капли), затем прилить несколько капель сульфата железа (II) FeSO_4 до появления зелёной окраски раствора, характерной для ионов Cr^{3+} .



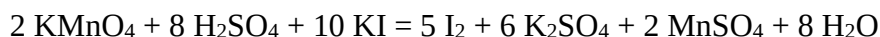
В пробирку налить 1 – 2 мл раствора дихромата калия, подкислить его 2н раствором серной кислотой H_2SO_4 (3 – 4 капли), затем прилить несколько капель этанола (спирта) до появления зелёной окраски раствора, характерной для ионов Cr^{3+} .



Обратите внимание, что дихромат калия в кислой среде является окислителем для неорганических и органических веществ.

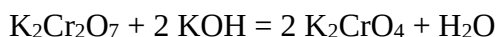
Опыт 7. Окислительные свойства соединений марганца (VII)

В пробирку налить 1 – 2 капли раствора перманганата калия, 4 – 5 капли раствора серной кислоты и несколько капель раствора йодида калия до обесцвечивания раствора. Для подтверждения выделения свободного йода в пробирку с 1 мл раствора крахмала добавить каплю полученного раствора.



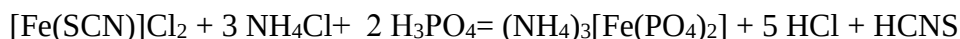
Опыт 8. Влияние pH на хроматы и дихроматы

В пробирку налить 1 мл хромата калия и прилить серной кислоты H_2SO_4 , как изменяется цвет? В пробирку прилить щёлочи, как снова изменяется цвет раствора?



Опыт 9. Получение комплексных соединений железа (III)

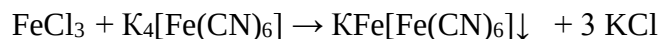
А. В пробирку налить 3 – 4 капли раствора FeCl_3 и одну каплю 0,01 н раствора роданида аммония. Появляется характерная для $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ окраска раствора. Затем добавьте 3 – 5 капель 2 н раствора фосфорной кислоты H_3PO_4 (вместо фосфорной кислоты можно взять её соль!). Что происходит с окраской?



Б. Железо является хорошим комплексообразователем. Две важнейшие соли железа: гексацианоферрат (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жёлтая кровяная соль) и гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль) являются реактивами для

качественного определения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} с образованием **берлинской лазури** и **турнбулевой сини** соответственно.

В пробирку налить 2-3 капли хлорида железа (III) FeCl_3 , добавить 1-2 капли соляной кислоты (для создания кислой среды) и налить 2 капли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жёлтой кровяной соли). Образуется синее окрашивание – берлинская лазурь.



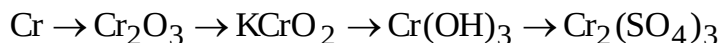
В пробирку налить 2-3 капли сульфата железа (II) FeSO_4 (можно использовать вместо сульфата железа железно-аммонийные квасцы), добавить 1-2 капли соляной кислоты (для создания кислой среды) и 2 капли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красной кровяной соли). Образуется синий осадок – турнбулева синь.



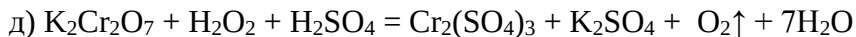
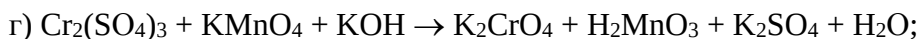
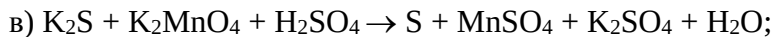
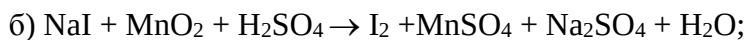
Обратите внимание, что формулы берлинской лазури и турнбулевой сини одинаковые.

Упражнения для самоконтроля

1. Осуществить превращения, назвать соединения хрома:



2. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций:



13 УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ

Теоретическое введение

Углерод в виде угля, копоти, сажи известен издревле, поскольку горение С-содержащих веществ было первым химическим процессом, которым заинтересовался человек около 300 тыс. лет назад. Однако то, что основным компонентом угля является простое вещество, установил А. Лавуазье, исследуя процессы горения. В 1787 г. элемент, образующий уголь, был назван «карбогеном», т.е. «углеродом» (латинское «карбо» означает «уголь») - корни обоих этих слов: «кар» и «гар» означают «гореть», «нагревать»). Изучая продукты сжигания алмаза, Лавуазье установил, что и он является простым веществом С. Природный графит долго считали свинцовым блеском и лишь в 1799 г., превратив его в CO_2 , поняли, что это тоже простое вещество углерода. Фуллерен – ещё одна аллотропная модификация углерода.

Природные соединения **кремния** известны были давно – это горный хрусталь, драгоценные камни (аметист, топаз, оникс и др.). Латинское его название «силициум» получено от «силика» (по-русски «кремнезем»), которое в свою очередь образовалось от слова «силекс» (что значит «крепкий», «кремень» - отсюда русское название «кремний»). Попытки выделить Si в виде простого вещества были еще в XVIII веке, а впервые он был получен в 1823 г.

Техника безопасности при работе с соединениями углерода и кремния

Из соединений углерода наибольшую опасность представляет так называемый **угарный газ**, т.е. оксид углерода(II), с которым люди часто сталкиваются и в быту, так как он образуется при неполном сгорании любого C-содержащего топлива. Угарный газ в смеси с воздухом взрывоопасен при концентрациях от 12,5 до 74,2% (об.). А главное, он очень **ядовит** – его ПДК в воздухе промышленных предприятий составляет 30 мг/м³. Ядовитость CO объясняется сродством к нему гемоглобина, в 200-300 раз превышающем сродство к кислороду. Вследствие этого оксид углерода(II) вытесняет кислород из крови, что ведёт к нарушению транспорта последнего, развитию кислородной недостаточности, угнетению тканевого дыхания и, если не принять меры (описанные ниже), то к летальному исходу. Особая опасность связана с тем, что CO **бесцветный газ, не имеющий запаха**. Подчеркнем, что он слабо поглощается активированным углем обычного противогоза, и надо использовать специальные **гопкалитовые** противогозы, коробку которых заполняют смесью различных оксидов (в основном MnO₂ и CuO, а также Ag₂O). Эти смеси катализируют окисление CO до CO₂ кислородом воздуха. Признаком отравления оксидом углерода(II) являются головокружение, головная боль, слабость, рвота, шум в ушах, судороги и потеря сознания. Пострадавшего нужно вынести на свежий воздух, положить холодный компресс на голову, ослабить туго затянутые места одежды и применять (до четырех часов) искусственное дыхание с кислородом – чистым или с добавлением 2 CO (до 5%). Полезно также кратковременное вдыхание паров нашатырного спирта. После того, как пострадавший пришёл в себя, его необходимо держать в тепле, завернув в одеяло и согревая грелками, а также поить крепким чаем или кофе. Вызвать врача. Многие горючие материалы опасны не только при неполном их сгорании, но и при хранении за счет медленного окисления кислородом воздуха, которое вызывает **саморазогрев** и, как результат, воспламенение (в частности может загореться самопроизвольно навоз или уголь, хранящийся в больших количествах). По этой же причине нельзя складывать в кучи промасленные тряпки. Газообразные углеводороды, в частности **ацетилен**, могут давать взрывоопасные смеси с воздухом. Поэтому опыты, сопровождающиеся их выделением, нужно проводить под тягой. К тому же ацетилен, получаемый из CaC₂ действием воды, содержит вредные примеси H₂S, NH₃, PH₃ (они и придают ему неприятный запах, который всегда ощущается при проведении ацетиленовой сварки).

Из соединений кремния ядовиты тетрафторид кремния и все фторосиликаты. Нужно также помнить, что раствор Na₂SiO₃ имеет **сильнощелочную** среду.

Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить свойства соединений углерода и кремния

Опыт 1. Физические свойства углерода. Сорбция из раствора

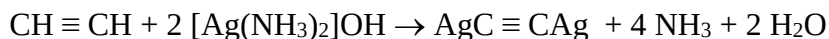
В бюретку с краником вложить стекловату или фильтровальную бумагу и сверх нее насыпать слой активированного угля толщиной 10 см. Затем пропустить через него 30 мл раствора одного из красителей – индиго, метилоранжевого или лакмуса. Скорость выхода раствора из бюретки должна быть примерно 1 капля в секунду (регулировать поворотом краника). Сравнить цвет раствора, заливаемого в бюретку и вытекающего из нее, сделать вывод.

Опыт 2. Получение ацетилена и ацетиленида серебра

Приготовьте пробирку, в которую налейте 2 мл аммиачного раствора оксида серебра. В другую пробирку поместите кусочек карбида кальция, добавьте 10 капель воды. Сразу же начинается выделение газообразного ацетилена. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой.



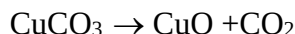
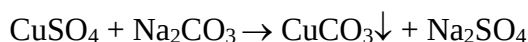
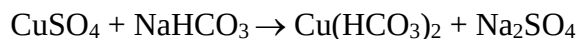
В пробирку с аммиачным раствором оксида серебра опустите газоотводную трубку. Происходит образование осадка, который нужно отфильтровать. Ацетилениды серебра при высыхании взрывоопасны. В этом можно убедиться, если фильтровальную бумагу с осадком (ацетиленидом серебра) подогреть на плите (**осторожно!**).



По окончании выделения ацетилена в пробирку 1 добавьте 1 каплю 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. При этом появляется малиновое окрашивание.

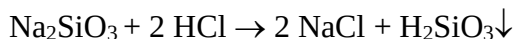
Опыт 3. Свойства карбонатов. Зависимость состава продукта от условий

В две пробирки налить по 2 мл насыщенного раствора сульфата меди(II), затем в одну добавить лопаточку кристаллов **гидрокарбоната** натрия, а в другую – **карбоната** натрия. (Не перемешивать!) Что наблюдается сразу и после часового стояния? Почему? Часть полученного осадка из второй пробирки поставить высушиваться в фарфоровой чашке на плитке. Объяснить наблюдаемые явления.



Опыт 4. Получение кремниевой кислоты

В пробирку налить по 0,5 мл силикатного клея и воды, тщательно перемешать палочкой и добавить (продолжая перемешивать) 11 капель 6М HCl. Что наблюдается? Можно ли вылить образовавшийся раствор из пробирки? Почему?



ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ОПЫТ. РАЗВЕДЕНИЕ «ХИМИЧЕСКОГО САДА»

Налить в стакан (на 50 мл) 20 мл силикатного клея, довести объем до 40 мл водой и тщательно перемешать. Затем на лист бумаги отобрать по 3-4 крупных (~4 мм) и мелких (~0,5 мм) кристалликов солей хрома(III), марганца(II), железа (II и III), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и в присутствии группы высыпать их в стакан, стараясь разместить кристаллы по всему его дну. Ни в коем случае не перемешивать содержимое стакана (если отдельные кристаллы задержались на поверхности воды, то потопить их можно палочкой). Что наблюдается и почему? Как доказать, что в случае Fe^{3+} и Cr^{3+} образуются гидроксиды, а с остальными ионами – силикаты (хотя и сложного состава, т.е. содержащие и гидроксид-ионы). Что происходит, если к насыщенному раствору какой-либо из использованных в данном опыте солей d-металлов добавлять по каплям раствор силиката натрия (в два раза разбавленный водой силикатный клей). Почему?

Упражнения для самоконтроля

Дописать и уравнивать реакции

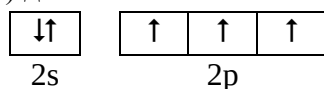
- | | |
|--|--|
| 1) $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow$ | 5) $\text{SiF}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 2) $\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow$ | 6) $\text{SiS}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| 2) $\text{HCN} + \text{HClO} \rightarrow$ | 7) $\text{AlCl}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow$ |
| 4) $\text{HCN} + \text{S} \rightarrow$ | 8) $\text{CO}_2 + \text{Mg} \rightarrow$ |

14 СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА И ФОСФОРА

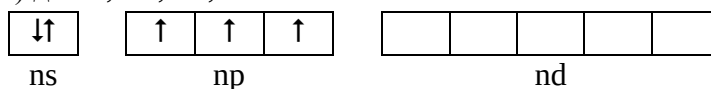
Теоретическое введение

Строение внешних электронных оболочек атомов элементов группы 5A следующее:

а) для азота



б) для P, As, Sb, Bi



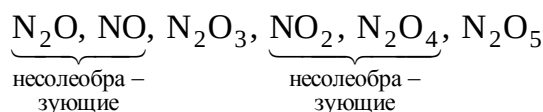
В атоме азота отсутствует на втором уровне d-подуровень. Поэтому для атома азота характерна валентность, равная трём. Кроме того, азот может образовать одну ковалентную связь по донорно-акцепторному типу за счет неподелённой пары электронов, находящейся на подуровне 2s. Поэтому максимальная валентность азота равна четырём, а у других элементов этой подгруппы – пяти. Азот и фосфор – типичные неметаллы.

Азот и его соединения

Молекула азота состоит из двух атомов, между которыми имеются прочные три ковалентные связи ($\text{N} \equiv \text{N}$), что объясняет химическую инертность азота. При комнатной температуре азот медленно соединяется только с литием с образованием нитрида лития Li_3N . При активации молекул (нагревание, катализатор, электроразряд и т.д.) азот окисляет многие металлы и неметаллы, образуя нитриды; окисляется только при взаимодействии с фтором и кислородом.

Из нитридов наибольшее значение имеет нитрид водорода – аммиак NH_3 , который обладает восстановительными свойствами, что обусловлено низшей степенью окисления азота (-3). Водный раствор аммиака NH_4OH (гидроксид аммония) относится к слабым щелочам.

С кислородом азот образует несколько оксидов:



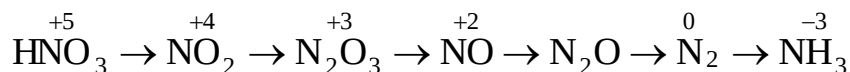
Азотистая кислота известна лишь в разбавленных растворах, так как неустойчивая и диспропорционирует: $2\text{HNO}_2 = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Азотистая кислота HNO_2 относится к кислотам средней силы, проявляет окислительные и восстановительные свойства; в первом случае она восстанавливается до NO , во втором – окисляется в азотную кислоту.

Оксид азота (V) при растворении в воде образует азотную кислоту:

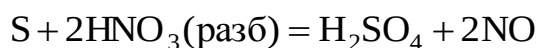
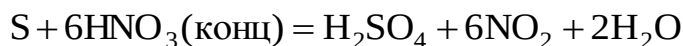


Азотная кислота является сильной кислотой и энергичным окислителем. По мере разбавления ее окислительные свойства ослабевают, а кислотные усиливаются. Степень восстановления азотной кислоты зависит от ее концентрации и активности восстановителя. Азотная кислота может восстанавливаться по схеме:



Неметаллы окисляются азотной кислотой до соответствующих кислот, а азотная кислота восстанавливается при этом до NO_2 или NO (в зависимости от разбавления).

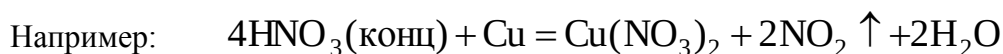
Например:

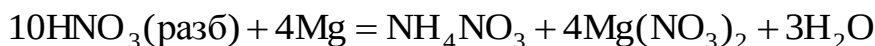


Металлы при взаимодействии с азотной кислотой никогда не выделяют водород. Он образуется в ходе реакции (если металл стоит в электрохимическом ряду активностей металлов левее водорода), но тотчас, уже в растворе, расходуется на восстановление азотной кислоты до различных продуктов, включая аммиак.

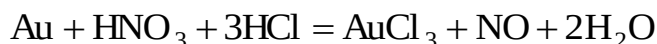
Продукты взаимодействия азотной кислоты с металлами

HNO_3	Металлы		Примечания
	щелочные и щелочноземельные	тяжелые	
концентрированная	Нитрат металла, вода, N_2O	Нитрат металла, вода, NO_2	не действует на Fe, Cr, Al, Au, Pt, Ta, Nb, Ir.
разбавленная	Нитрат металла, вода, $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	Нитрат металла, вода, NO	с Fe и Sn дает $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

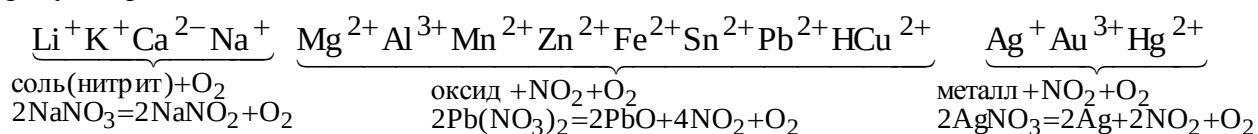




Смесь 1 объема HNO_3 и 3 объемов HCl называется царской водкой, которая растворяет даже благородные металлы:



Соли азотной кислоты – нитраты, твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. При нагревании нитраты разлагаются, причем продукты разложения могут быть разными в зависимости от положения металла соли в электрохимическом ряду напряжений.



Неодинаковый характер протекания этих реакций обусловлен различной устойчивостью соответствующих нитритов и оксидов при температурах распада: в этих условиях для Na устойчив нитрит, для Pb он уже неустойчив, но еще устойчив оксид, а для Ag неустойчиво и то и другое соединение.

Фосфор и его соединения

У фосфора в образовании связей могут принимать участие d-орбитали, что приводит к существенному различию химии фосфора и азота.

Оксид фосфора (III) в воде растворяется с образованием фосфористой кислоты: $\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_3$. Фосфористая кислота – энергичный восстановитель. При растворении оксида фосфора (V) в холодной воде получается метафосфорная кислота: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3$.

При других температурах возможно получение дифосфорной (пирофосфорной) кислоты: $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или ортофосфорной кислоты: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$.

Реакция среды солей фосфорной кислоты

Формула Соли	Уравнение гидролиза соли и диссоциации образовавшегося продукта гидролиза	Константа диссоции	Констан-та гидролиза $K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d}$	Преобладающий процесс	Реакция среды
Na_3PO_4	$\text{PO}_4^{3-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-3}$	Гидролиз	сильно щелочная
Na_2HPO_4	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	Гидролиз	слабо щелочная
NaH_2PO_4	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$ $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-12}$	Диссоциация	слабо кислая

В водном растворе фосфорная кислота подвергается ступенчатой диссоциации, поэтому может образовывать одно-, дву- и трехзамещенные фосфаты, например, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 и K_3PO_4 . Гидролиз растворимых в воде фосфатов и гидрофосфатов протекает практически по первой ступени. А вследствие того, что наряду с гидролизом в растворах солей происходит процесс диссоциации образовавшихся при гидролизе частиц, растворы солей фосфорной кислоты имеют различную реакцию среды.

Техника безопасности при работе с соединениями азота

Вследствие своей **химической** активности азотсодержащие неорганические вещества являются и **биологически** активными (токсичными). Причём нитраты и нитриты могут попадать в организм через пищеварительный тракт, а летучие вещества (аммиак и оксиды азота) – через дыхательные пути.

Аммиак. Это бесцветный газ с едким запахом и жгучим вкусом. Смеси с воздухом, содержащие от 14 до 28% (об.) NH_3 взрывоопасны. Аммиак сильно раздражает слизистую оболочку и может даже вызвать рефлекторную остановку дыхания. Признаки отравления им бывают необычными. Например, не очень громкий звук вызывает судороги. ПДК аммиака в воздухе производственных помещений - 20 мг/м^3 (отметим, что запах его ощущается уже при $0,5 \text{ мг/м}^3$). Концентрацию 250 мг/м^3 с трудом выдерживает в течение часа даже очень здоровый человек. Еще более высокое содержание аммиака вызывает химические ожоги глаз, поражения дыхательных путей, одышку и воспаление легких. Все это сопровождается сильным кашлем и жжением в горле.

Первая помощь – свежий воздух, обильное промывание водой глаз, вдыхание водяного пара, ингаляция 1%-ой уксусной кислотой. Хроническое отравление аммиаком приводит к ослаблению слуха, расстройству пищеварения, катару верхних дыхательных путей.

Оксиды азота. Все оксиды азота очень ядовиты, кроме так называемого «веселящего газа», то есть «закиси азота, правильнее – оксида азота (I), который обладает наркотическим действием и токсичен лишь при концентрациях в воздухе $>20\%$.

Оксид азота (II) – бесцветный газ при соприкосновении с воздухом переходит в **диоксид азота** буро-красного цвета, который обладает характерным запахом. Оба вещества действуют в основном на слизистую оболочку дыхательных путей (при этом на ней образуются кислоты, а в крови появляются нитраты и нитриты). Кроме того, NO соединяется с гемоглобином, затрудняя дыхание.

Отравление данными оксидами азота проявляется (в виде сухости во рту, кашля, иногда тошноты и рвоты, боли в груди, сильной одышки) лишь спустя несколько часов после вдыхания газа. Отравление ими особо опасно для людей со слабым сердцем. ПДК NO и NO_2 в воздухе производственных помещений - 5 мг/м^3 . Вдыхание в течение часа воздуха, содержащего 500 мг/м^3 этих оксидов, может вызвать опасные для жизни заболевания. При **хроническом** отравлении наблюдается усиленное сердцебиение, катар дыхательных путей, кровохаркание, разрушение зубов.

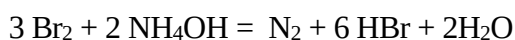
Первая помощь при **острых** отравлениях – обильный прием молока, кислородное дыхание, впрыскивание камфары, свежий воздух, полный покой, тепло. Следует вызвать врача.

Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить химические свойства соединений азота и фосфора

Опыт 1. Восстановительные свойства аммиака

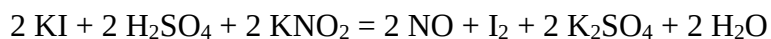
В пробирку налить по 5-6 капель бромной воды и прибавить по каплям раствор гидроксида аммония до обесцвечивания раствора.



Опыт 2. Восстановительные и окислительные свойства нитритов

В три пробирки налить по 1 мл: в первую – раствора иодида калия KI, во вторую – перманганата калия KMnO_4 , в третью – дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В первую прилить немного крахмала, а затем во все три добавить по 1 мл 2н раствора серной кислоты H_2SO_4 и по 1 – 2 мл нитрита калия KNO_2 .

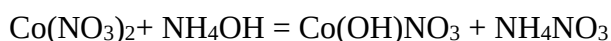
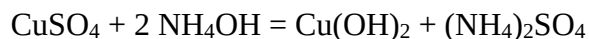
Отметить изменения окраски растворов в каждом отдельном случае.



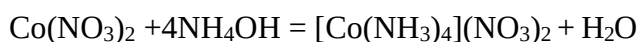
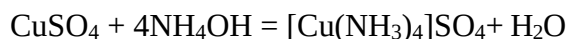
Опыт 3. Способность аммиака к образованию комплексных соединений с солями d-металлов

В одну пробирку налить 1 мл раствора нитрата кобальта, в другую – сульфата меди. В обе пробирки прилить гидроксид аммония. Что наблюдаете?

Вначале осаждаются малорастворимые гидроксиды или основные соли:



При добавлении избытка гидроксида аммония осадки растворяются с образованием комплексных соединений. Отметьте цвет полученных соединений.



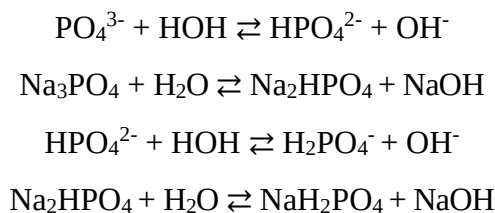
Опыт 4. Гидролиз солей ортофосфорной кислоты

В три пробирки налить по 1 мл насыщенных растворов Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . В четвертую пробирку налить немного дистиллированной воды для контроля. Во все пробирки добавить по 1-2 капли лакмуса и пробирки встряхнуть.

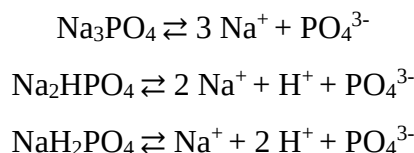
Отметить изменение окраски лакмуса в каждой из пробирок с растворами солей и сравнить с контрольной. Результаты опыта оформить в виде таблицы:

Формула соли	Окраска индикатора	Реакция среды	Преобладающий процесс (диссоциация или гидролиз)
Na_3PO_4			
Na_2HPO_4			
NaH_2PO_4			

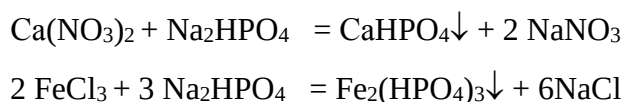
Уравнения гидролиза солей Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 имеют вид:



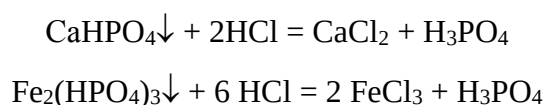
Уравнения диссоциации Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 имеют вид:



Опыт 5. Получение гидрофосфатов кальция и железа (III) и исследование их свойств
В одну пробирку налить 1 мл раствора нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в другую – 1 мл хлорида железа FeCl_3 . В обе пробирки добавить по 1 мл гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 . Что наблюдаете?

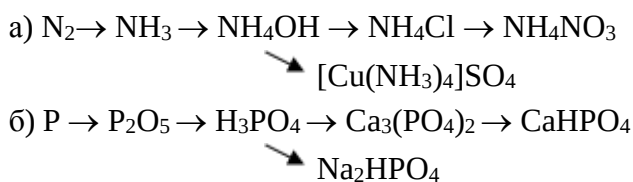


Добавьте в обе пробирки раствор соляной кислоты HCl , растворяются ли осадки?

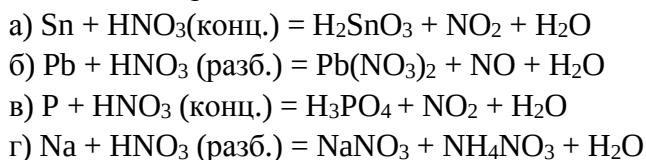


Упражнения для самоконтроля

1. Написать уравнения реакций следующих превращений:



2. Расставить коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса:



15 СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

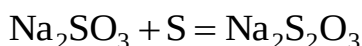
Теоретическое введение

Сера является типичным неметаллом и относится к халькогенам. Этот элемент имеет электронную конфигурацию $3s^23p^4$, что обуславливает прежде всего окислительные свойства. В соединениях сера проявляет степени окисления – 2, + 4 и + 6. Сера образует аллотропные модификации. При обычных условиях устойчива **ромбическая** сера (жёлтого цвета), построенная из зигзагообразных циклов S_8 . Выше $95,4^\circ\text{C}$ она переходит в **моноклинную** (светло-жёлтого цвета) – при этом плотность серы уменьшается с 2,07 до $1,96\text{ г/см}^3$. Переход обусловлен изменением взаимного расположения молекул S_8 в решетке, что сказывается и на форме кристаллов.

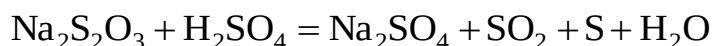
При $119,3^\circ\text{C}$ моноклинная сера плавится, образуя легкоподвижную жёлтую жидкость, которая выше 160°C темнеет и густеет, так как происходит разрыв циклов S_8 и образование **длинных** цепей S_n . Резким охлаждением такого расплава можно получить **пластическую** серу – прозрачную тягучую массу коричневого цвета. Однако при старении она становится непрозрачной, желтой и хрупкой за счет перехода в **аморфную** модификацию (из неё постепенно образуется ромбическая сера). Выше 250°C подвижность расплава серы снова растёт в результате укорочения молекул. В **пар** (оранжевого цвета) при температуре кипения $444,6^\circ\text{C}$ сера переходит в виде цепей S_8 и S_6 . Резким охлаждением этого пара с помощью жидкого азота получается неустойчивая **оранжевая** сера. При нагревании пара выше 900°C образуются двухатомные молекулы – парамагнитная сера. Резким её охлаждением получают **пурпурную** модификацию, которая уже при -80°C переходит в ромбическую. И, наконец, при 1500°C наблюдается полная атомизация серы. Сера мало растворима в воде, но **хорошо** (все формы, кроме пластической) в **органических** жидкостях (в частности, в CS_2), из которых кристаллизуется ромбическая модификация.

Сера в реакциях с неметаллами является окислителем. При взаимодействии с более сильными окислителями (фтор, кислород, азотная кислота и другие) сера проявляет восстановительные свойства.

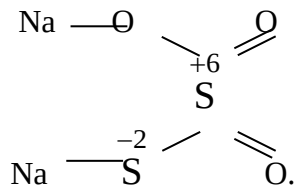
Соединения со степенью окисления серы –2 (H_2S , Na_2S , ZnS и другие) – восстановители. Соединения со степенью окисления серы +4 (H_2SO_3 , Na_2SO_3 , SO_2 и другие) проявляют окислительно-восстановительную двойственность. Соединения со степенью окисления серы +6 (H_2SO_4 , Na_2SO_4 , SO_3 и другие) – окислители. При кипячении водного раствора сульфита натрия с серой образуется тиосульфат натрия, т.е. соль тиосерной кислоты $Na_2S_2O_3$:



При подкислении растворов тиосульфатов образуется очень неустойчивая тиосерная кислота, которая тотчас же разлагается на сернистую кислоту и серу:

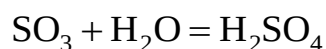


Тиосульфаты являются сильными восстановителями, так как содержат в своем составе атом серы в степени окисления -2 .



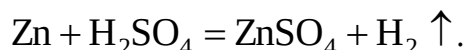
Помимо солей сернистой (H_2SO_3), серной (H_2SO_4) и тиосерной кислот ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$), известны соли, соответствующие следующим кислотам: тетратионовой кислоте $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, пиросерной кислоте $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, и надсерной кислоте $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Наибольшее значение из кислородных соединений серы имеет оксид серы (IV), который энергично соединяется с водой, образуя серную кислоту

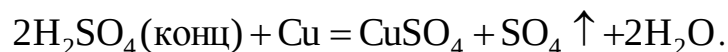
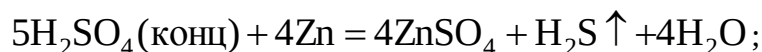


Серная кислота - сильный окислитель.

Разбавленная серная кислота окисляет только металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, за счет ионов H^+ , например:



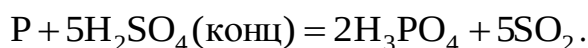
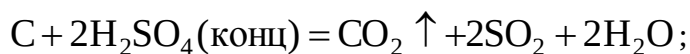
Концентрированная серная кислота действует на металлы при нагревании, и восстанавливается при этом обычно до SO_2 , а с более активными металлами до S и H_2S , например:



Продукты взаимодействия серной кислоты с металлами

Концентрация H_2SO_4	Металлы (в порядке уменьшения активности)				
	K, Ba, Ca, Na, Mg	Al, Fe, Cr	Zn, Sn	Cu, Hg	Ag, Au, Pt
Разбавленная	Соль + H_2	Соль + H_2	Соль + H_2	Не реагируют	Не реагируют
Концентрированная (при нагревании)	Соль + H_2S + H_2O	Металл пассивируется на холоде, при нагревании (соль + S + H_2O)	Соль + SO_2 + H_2O	Соль + SO_2 + H_2O	Не реагируют

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с неметаллами: серой, углеродом или фосфором восстановление её происходит до SO_2 :



Техника безопасности при работе с халькогенами и их соединениями

При работе с **кислородом** следует помнить, что он образует «гремучий газ» с H_2 , а также взрывается при смешении с органическими **летучими** веществами. Кроме того, длительное вдыхание чистого кислорода вредно, так как он затрудняет диффузию молекул CO_2 из тканей организма (происходит их закисление, т.е. отравление углекислым газом). Поэтому в подводных аппаратах Кусто дыхательная смесь (подаваемая под давлением 20 атм.) содержала лишь 1 % O_2 , чтобы его парциальное давление не превышало норму. Ещё опаснее **озон**, который раздражает дыхательные пути даже при низких концентрациях: в отношении 1 к 10^6 с другими газами воздуха. ПДК озона 1 мг/м³, а при более высоком содержании возможно смертельное воспаление легких. При использовании **пероксида водорода** нужно остерегаться попадания на кожу его концентрированных растворов (20 % и более), вызывающих ожоги, кроме того, в растворах с $\omega(H_2O_2)$ выше 65 % пероксид водорода взрывоопасен.

При работе с **концентрированной серной кислотой** необходимо помнить о её способности обугливать растительные и животные ткани. Поэтому при попадании кислоты на кожу нужно быстро стереть ее сухой тряпкой, а затем тщательно промыть поражённое место водой и обработать раствором соды. Из-за высокой экзотермичности гидратообразования при разбавлении H_2SO_4 (конц.) обязательно нужно **лить кислоту в воду**, тогда жидкости хорошо смешиваются, и не происходит местных перегревов, чреватых выбросом кислоты из сосуда.

Из соединений серы наиболее вредными для человека являются сернистый газ и сероводород (хотя сероводородные ванны полезны при подагре, ревматизме). **Сернистый газ** бесцветен, с характерным резким запахом. Уже при малых концентрациях создает неприятный металлический привкус во рту и раздражает слизистые оболочки. Обладает канцерогенным действием. Вдыхание воздуха, содержащего более 0,2 % сернистого газа, вызывает хрипоту, одышку и быструю потерю сознания. Пострадавшего следует вынести на свежий воздух, нос и горло промыть 2 %-ным раствором пищевой соды, применять ингаляцию спиртом с аммиаком, поставить горчичники на грудь, обеспечить покой. Хроническое отравление сернистым газом ведет к потере аппетита, запорам и воспалению дыхательных путей. ПДК сернистого газа в производственных помещениях 10 мг/м³. **Сероводород** – это бесцветный газ, который при большом разбавлении имеет запах тухлого яйца. Воспламеняется при температуре 300 °С, а его смеси с воздухом, содержащие от 4 до 45 % (об.) сероводорода, взрывоопасны. Сероводород вызывает отравление, поражает центральную нервную систему. Первым симптомом отравления служит потеря обоняния, когда, несмотря на присутствие сероводорода в воздухе, его не ощущают. В дальнейшем появляется головная боль, головокружение и тошнота. Через некоторое время наступает внезапный обморок. Пострадавшему нужно, прежде всего, обеспечить приток свежего воздуха. При тяжелом отравлении дают вдыхать кислород с 5-7 % CO_2 или нюхать хлор; применяют искусственное дыхание. Хроническое отравле-

ние небольшим количеством сероводорода приводит к общему ухудшению самочувствия, исхуданию, появлению головных болей. ПДК сероводорода в воздухе производственных помещений 1 мг/м³.

При отравлении соединениями Se и Te нужно в повышенных дозах принимать витамин С.

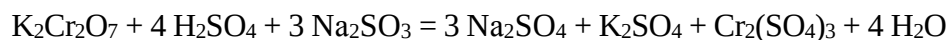
Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить химические свойства соединений серы

I Окислительные и восстановительные свойства соединений серы (IV)

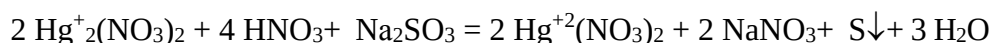
Опыт 1. Восстановительные свойства сульфита натрия

В одну пробирку налить 1 мл раствора дихромата калия K₂Cr₂O₇, в другую – 1 мл перманганата калия, в обе пробирки добавить 3 – 4 капли 2н раствора серной кислоты. Затем прилить по 2 мл свежеприготовленного раствора сульфита натрия до изменения цвета раствора в первой пробирке и обесцвечивания раствора во второй.

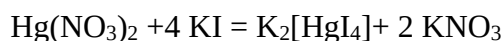
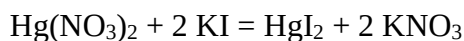


Опыт 2. Окислительные свойства сульфита натрия

В пробирку налить 1 – 2 мл раствора Hg₂(NO₃)₂ и налить 3-4 капли 2н раствора HNO₃. Добавить 3 – 4 кристаллика сульфита натрия. Наблюдать помутнение раствора от выделившейся серы.

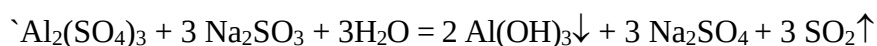


Убедиться в окислении иона Hg⁺ до Hg²⁺, для чего отлить немного (1-2 мл) полученного раствора и добавить к нему несколько капель иодида (KI или NaI). Образование кирпично-красного осадка HgI₂ либо комплексного соединения жёлтого цвета указывает на присутствие иона Hg²⁺.



Опыт 3. Необратимый гидролиз сульфата алюминия

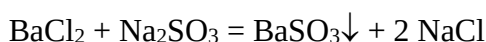
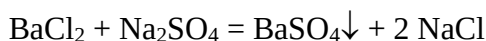
В пробирку налить 1-2 мл раствора сульфата алюминия Al₂(SO₄)₃, прилить 1-2 капли раствора сульфита натрия Na₂SO₃. Наблюдать выпадение осадка и выделение газа.



II Свойства соединений серы (VI)

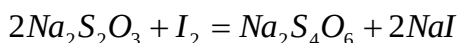
Опыт 4. Различная растворимость сульфита и сульфата бария в кислоте

В одну из пробирок налить 1 – 2 мл сульфита натрия, а в другую столько же сульфата натрия. Добавить к ним по 1 – 2 мл хлорида бария BaCl_2 (или нитрата бария). Наблюдать образование осадков в обеих пробирках. Сравнить растворимость сульфита и сульфата бария в 2н растворе азотной кислоты HNO_3 (или соляной кислоте HCl). Что наблюдается? Можно ли этой реакцией отличить ионы SO_3^{2-} от SO_4^{2-} ?



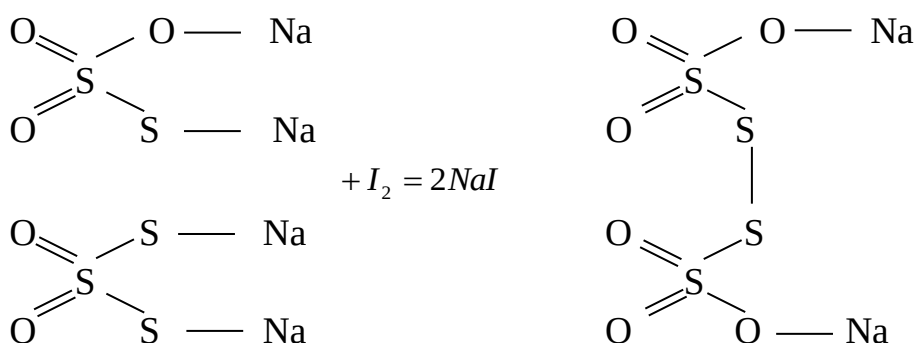
Опыт 5. Окисление тиосульфата натрия йодом

В пробирку налить 2-3 капли йодной воды и прибавлять по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания йодной воды. В этом опыте протекает реакция:



В результате получается бесцветный раствор тетрагидратата натрия.

При этом ионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ переходят в ион $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



Опыт 6. Неустойчивость тиосульфатов в кислой среде

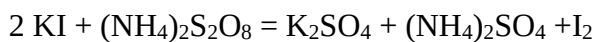
К 1-2 мл тиосульфата натрия добавьте равный объем раствора серной кислоты. Наблюдайте помутнение раствора и выпадение осадка серы.

При взаимодействии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с H_2SO_4 образуется неустойчивая тиосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, которая легко разлагается.



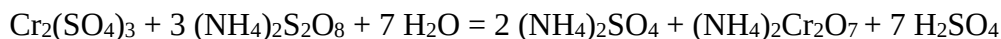
Опыт 7. Окисление иодида калия персульфатом аммония

В пробирку с раствором иодида калия (1 – 2 мл) прибавить столько же раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Отметить изменение окраски раствора.

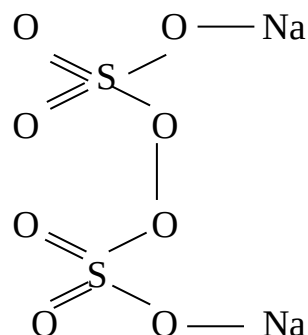


Опыт 8. Окисление сульфата хрома (III) персульфатом аммония

В пробирку налить 1-2 мл раствора сульфата хрома (III); в отсутствии сульфата хрома можно использовать хлорид хрома (III). Добавить 2-3 капли серной кислоты и 1-2 капли нитрата серебра в качестве катализатора. Пробирку нагреть над пламенем спиртовки. В горячий раствор внести 2-3 кристаллика персульфата аммония и снова нагреть до изменения окраски.



Структурная формула персульфата аммония имеет вид:

**Опыт 9.** Свойства тиосульфат-ионов: комплексообразование и ОВР

В пробирку налить 1 мл тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и добавить раствор хлорида железа (III) FeCl_3 . С хлоридом железа тиосульфат образует комплексное соединение фиолетового цвета, который моментально разлагается из-за окисляющего действия Fe^{3+} (III) по отношению к S^{2-} .

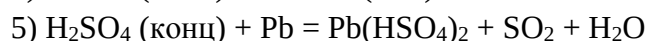
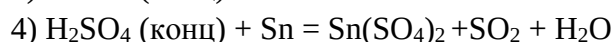
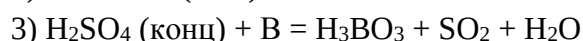
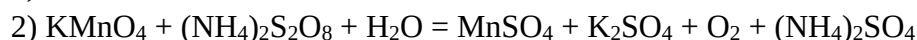
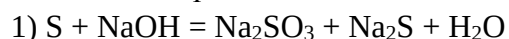
**Упражнения для самоконтроля**

1. Написать уравнения в превращениях:

А) $\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$ (сульфит) $\rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тиосульфат) $\rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (тетратионат) $\rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ (сульфат) $\rightarrow \text{CaSO}_4$.

Б) $\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}$

2. Расставить коэффициенты в уравнениях окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса:

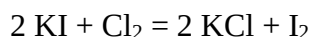
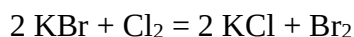


16 ГАЛОГЕНЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

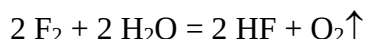
Теоретическое введение

К подгруппе галогенов (VIIA) относится фтор, хлор, бром, йод и аstat. Аstat радиоактивен, получен искусственно и в природе не встречается. Галогены имеют электронную конфигурацию ns^2np^5 . В реакциях галогены выступают в качестве очень энергичных окислителей. Химическая активность галогенов находится в зависимости от радиусов их атомов. Так как у фтора валентным является второй электронный слой ($2s^22p^5$), то он легче других галогенов принимает электрон и является самым активным не только среди галогенов, но и среди всех неметаллов. Он никогда не отдает электроны, а только присоединяет.

Окислительные свойства в ряду $F > Cl > Br > I$ уменьшаются. Более активные галогены могут вытеснять менее активные из соединений. Так, хлор может вытеснить бром и йод из соединений, в которых они проявляют отрицательную степень окисления:



В свою очередь бром может вытеснить йод, а фтор – хлор, бром и йод. Галогены, растворяясь в воде, взаимодействуют с ней:



Хлор, бром, йод с водой реагируют: $Cl_2 + H_2O = HClO + HCl$.

Равновесие реакции сильно смещено влево и поэтому раствор галогена в воде обладает свойствами свободного галогена. Эти растворы используются в лаборатории в качестве окислителей. Например, образованием в хлорной воде $HClO$ объясняется белящее действие хлорной воды.

В неполярных и малополярных растворителях (бензол, хлороформ, эфир и др.) бром и йод растворяются, сообщая раствору окраску, например: йод – фиолетовую; бром – оранжевую.

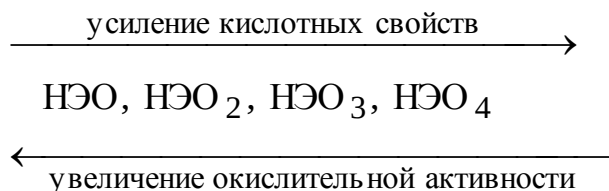
Все галогены, кроме фтора проявляют положительные степени окисления: +1, +3, +5, +7.

Кислородные соединения галогенов весьма непрочные. Причины малой прочности заключаются в том, что в указанных соединениях атом галогена находится в нехарактерной для него положительной степени окисления, поэтому он стремится перейти в энергетически выгодное для него состояние иона с отрицательным зарядом (-1). Малая прочность кислородных соединений не позволяет многие из них получить в свободном состоянии. Не получены большинство ангидридов кислот, многие кислоты известны только в растворе.

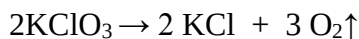
Известные для хлора, брома и йода соединения приведены в виде таблицы:

Степень окисления	Оксид	Формула и название кислоты	Название соли
Хлор			
+ 1	Cl ₂ O	HClO хлорноватистая кислота	гипохлорит
+ 3		HClO ₂ хлористая кислота	хлорит
+ 5		HClO ₃ хлорноватая кислота	хлорат
+ 7	Cl ₂ O ₇	HClO ₄ хлорная	перхлорат
Бром			
+ 1	Br ₂ O	HBrO бромноватистая кислота	Гипобромит
+ 5		HBrO ₃ бромноватая кислота	Бромат
Йод			
+ 1		HIО йодноватистая кислота	Гипойодит
+ 5	I ₂ O ₅	HIО ₃ йодноватая кислота	Йодат
+ 7		HIО ₄ йодная кислота	Перйодат

Если сопоставить друг с другом кислородосодержащие кислоты галогенов по важнейшим свойствам – кислотности и восстановительной способности, получится следующая схема:



Среди соединений галогенов в положительной степени окисления особое значение занимает хлорат калия KClO₃ (бертолетова соль). Это соединение является сильным окислителем. При нагревании хлорат калия разлагается с выделением кислорода по схеме:



К особенностям химии галогенов следует отнести их способность переходить в состояние однозарядных отрицательных ионов, нестойкость их кислородных соединений, способность давать сильные, не содержащие кислорода кислоты типа HЭ (HF, HCl, HBr, HI). В этом ряду от HF к HI кислотные свойства возрастают. Соли данных кислот называются галидами. Отрицательные ионы галогенов Cl⁻, Br⁻, I⁻ проявляют восстановительные свойства, которые усиливаются от Cl⁻ к I⁻.

Техника безопасности при работе с галогенами

Галогены в **связанном** состоянии (в степени окисления -1) являются **необходимыми** элементами для растений и животных, в том числе и для человеческого организма. Так, при недостатке фторид-ионов в эмали зубов развивается кариес. Для его предупреждения в зубную пасту добавляют, например, SnF₂. Кроме того, можно включать в пищу лук и чечевицу, накапливающие «связанный» фтор в большем количестве, чем другие растения. Концентрация фторид-ионов в питьевой воде должна быть 1 мг/л, но не выше, т.к. при их избытке происходит разрушение эмали зубов (появление пятен), а также воз-

можно склеротические изменения. К тому же, эти ионы обладают и **токсичным** действием! За счет этого они частично подавляют во рту деятельность бактерий, перерабатывающих сахар в молочную кислоту, которая разъедает эмаль зубов.

Ионы Cl^- входят в состав **крови и лимфы**. Средняя норма потребления NaCl человеком – 5 г в сутки. Она в основном обеспечивается при приеме пищи, избыточное содержание NaCl в организме приводит к гипертонии и склерозу.

Бром содержится в **нервных** тканях и регулирует процессы торможения и возбуждения, поэтому прописывают «бром» (KBr) как средство, успокаивающее нервную систему, а органические производные брома используют в качестве снотворных средств. Из растений повышенное содержание брома имеют бобовые культуры.

Йода в человеческом организме 0,3-0,6 мг, из них 50 % находится в **щитовидной железе**, которая регулирует обменные процессы. Чрезмерное потребление соединений йода способствует простудным заболеваниям (так как они инактивируют витамин А), а малые дозы иодидов помогают больным атеросклерозом и гиперфункцией щитовидной железы. Им рекомендуют также есть богатые йодом морские водоросли. Последние добавляют в корм животных, в результате чего повышаются удои молочного скота, настриг шерсти у овец, а также яйценоскость птиц.

В связанном состоянии в **определенных** дозах галогены необходимы организму, но в **свободном** – токсичны для него. Пары йода вызывают так называемый йодный насморк. Газ хлор раздражающе действует на слизистую оболочку дыхательных путей (за счет образования HCl и HClO). Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в производственных помещениях – 1 мг/м^3 . Пребывание в атмосфере, содержащей выше 0,1 % Cl_2 , быстро ведет к тяжелому заболеванию легких (и даже смертельному их воспалению). Признаком отравления хлором является мучительный кашель. Пострадавшего нужно немедленно вынести из зоны поражения, обеспечить полный покой, согреть грелками, давать вдыхать кислород, пары спиртового раствора аммиака, вызвать врача. Пары брома сильно действуют на слизистую оболочку дыхательных путей и особенно опасны для глаз даже при малых концентрациях. При отравлении бромом нужен свежий воздух, лежащее положение, искусственное дыхание (иногда в течение четырех часов). Если пострадавший не потерял сознание, следует применить ингаляцию слабым раствором аммиака и полоскание полости рта раствором соды. При попадании жидкого Br_2 на кожу во избежание ожогов и язв нужно вытереть его с кожи сухой ватой или бинтом, затем остатки брома немедленно смыть струей воды, а поврежденное место обработать разбавленным раствором аммиака. Все работы с бромом обязательно выполнять в защитных очках, резиновых перчатках и под тягой.

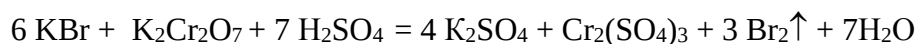
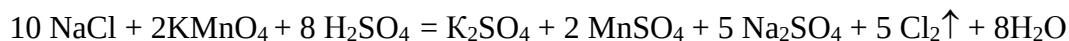
Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить способы получения галогенов, свойства галогенов и их соединений.

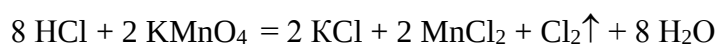
Опыт 1. Получение галогенов (опыт проводить в вытяжном шкафу)

В три сухие пробирки внести по одному микрошпателью хлорида натрия NaCl , иодида (KI или NaI), бромиды (KBr или NaBr) и по одному микрошпателью любого окислителя из числа KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Во все пробирки добавить по 2 капли концентрированной серной кислоты и наблюдать выделение газообразного хлора, брома и йода,

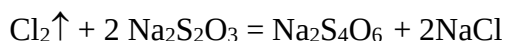
отличающихся окраской. Галогены являются ядовитыми веществами, поэтому опыт проводят в вытяжном шкафу. Убедившись в протекании реакции, в пробирки внести по 5-6 капель тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который подавляет выделение галогенов, восстанавливая их до безвредных галогенидов.



Хлор можно также получить из соляной кислоты. Для этого в пробирку внести микрошпатель окислителя (KMnO_4 , MnO_2) и 2-3 капли концентрированной соляной кислоты.



Убедившись в протекании реакции, добавить в пробирку 5-6 капель тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



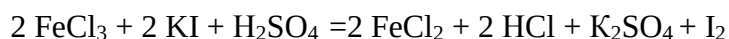
Указать окраску галогенов. В выводе сформулировать сущность лабораторного метода получения галогенов.

Опыт 2. Качественная реакция на I_2

В пробирку налить 1 мл йодной воды и капнуть раствор крахмала. Молекулы йода образуют также достаточно прочные ассоциаты с **крахмалом**, при добавлении которого слабо **жёлтый** водный раствор йода приобретает интенсивно **синюю** окраску. Это качественная реакция на I_2 .

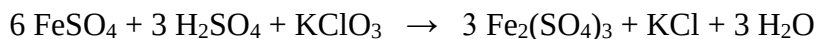
Опыт 3. Восстановительные свойства галогеноводородов и галогенидов

В три пробирки внести по 5-6 капель раствора FeCl_3 и по 2-3 капли 1М раствора серной кислоты. В одну пробирку налить 1 – 2 мл раствора бромид калия, в другую столько же йодида калия, в третью – хлорида калия. По изменению окраски раствора определить, в какой пробирке произошло восстановление FeCl_3 до FeCl_2 и окисление галогенид-иона. Сравнивая окислительно-восстановительные потенциалы галогенид-ионов с потенциалом полуреакции $\text{Fe}^{+3} + \bar{e} = \text{Fe}^{+2}$; $\varphi^\circ = 0,77 \text{ В}$, объяснить результаты опыта.



Опыт 4. Окисление сульфата железа (II) хлоратом калия

В две пробирки налить по 1 – 2 мл раствора хлората калия KClO_3 . Добавить в каждую по 3 – 4 капли разбавленной серной кислоты. Первую пробирку с раствором оставить для сравнения, во вторую внести 2 – 3 кристаллика FeSO_4 . Нагреть. Наблюдать появление желтоватой окраски раствора в результате окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} . В обе пробирки прибавить по 2 капли раствора нитрата серебра. Почему осадок появляется только во второй пробирке? Дать объяснение, исходя из схемы процесса:



Сделать выводы о растворимости в воде хлората серебра.

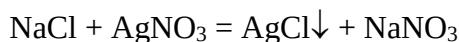
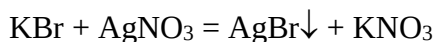
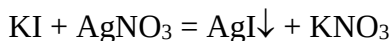
Опыт 5. Окисление иодида калия хлоратом калия

Взять две пробирки и в каждую из них налить понемногу растворов KClO_3 и KI или NaI . Обратить внимание на отсутствие изменений. Затем в одну из пробирок добавить немного серной кислоты. Наблюдать побурение жидкости вследствие выделения свободного йода в пробирке с H_2SO_4 . Опыт показывает, что окислительные свойства в растворе характерны только для самой хлорноватой кислоты HClO_3 , которая образуется в результате реакции хлората калия с серной кислотой, а не для ее соли KClO_3 (опыт без серной кислоты).



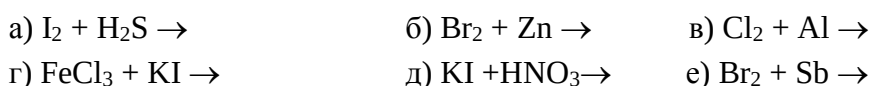
Опыт 6. Качественные реакции на галогенид-ионы

В три пробирки поместить по 1 – 2 мл растворов солей: в первую – иодида калия, во вторую – бромид калия, в третью – хлорида натрия. В каждую прибавить по несколько капель нитрата серебра до выпадения осадков. Наблюдать образование белого аморфного осадка хлорида серебра, желтоватых осадков бромида и иодида серебра. Записать цвета осадков.

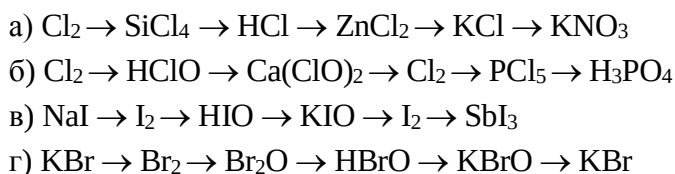


Упражнения для самоконтроля

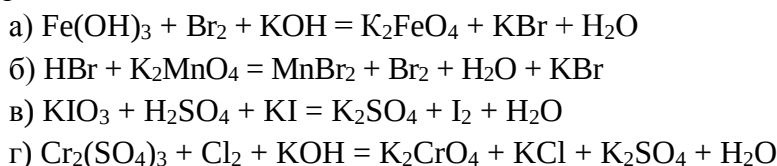
1. Составить уравнения следующих реакций:



2. Написать уравнения в превращениях:



3. Расставить коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях методом электронного баланса



17 ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

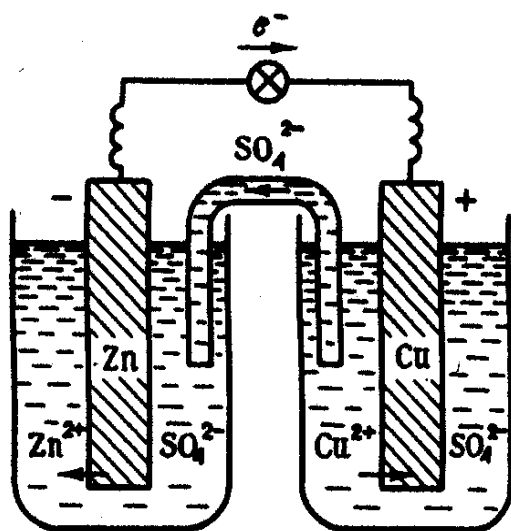
Теоретическое введение

Процессы взаимного превращения химической и электрохимической форм энергии называют **электрохимическими процессами**.

Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

1. Процессы превращения энергии химической реакции непосредственно в электрическую, которые протекают в химических источниках тока, т.е. в гальванических элементах.
2. Процессы превращения электрической энергии в химическую, которые протекают в электролизерах или в гальванических ваннах.

Гальванические элементы



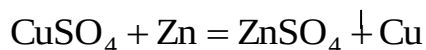
Приборы, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных реакций превращается в энергию электрическую, называется **гальваническими элементами** или иначе химическими источниками тока (ХИТ).

Рассмотрим медно-цинковый гальванический элемент (Якоби-Даниэля). В нем медная пластинка опущена в раствор сульфата меди CuSO_4 , а цинковая в раствор сульфата цинка ZnSO_4 .

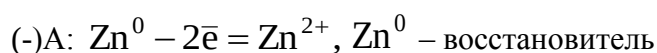
Пластинки соединены солевым или электрохимическим мостиком (изогнутая трубка, заполненная раствором хлорида калия с примесью агар-агара) для замыкания цепи между электродами и обеспечения электро-нейтральности растворов.

Присоединенный к элементу медной проволочкой гальванометр показывает наличие в данной системе электрического тока (поток электронов направлен от более активного металла цинка к менее активному металлу — меди).

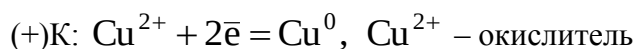
В основе работы такого гальванического элемента лежит следующая реакция:



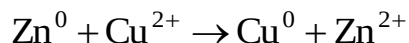
На аноде протекает процесс окисления:



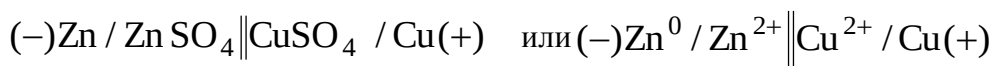
На катоде процесс восстановления:



Следовательно, сокращенное ионное уравнение происходящей реакции будет иметь следующий вид:



Для условного изображения гальванических элементов принята специальная форма записи, при которой все составляющие их вещества записываются подряд в одну строчку. Анод (-) записывают слева, катод (+) справа. Одна наклонная черточка на схеме означает границу между металлом и раствором, а две вертикальные линии – границу между растворами:



ЭДС гальванического элемента определяют по формуле:

$$\text{ЭДС} = \varphi^0_{\text{окислителя}} - \varphi^0_{\text{восстановителя}}$$

$$\text{ЭДС} = \varphi^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) - \varphi^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = (+0,34) - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$$

Если металл в гальваническом элементе помещен в раствор собственной соли иной концентрации, чем стандартная (1 моль/л), то потенциал такого электрода определяют по формуле Нернста:

$$\varphi\left(\text{Me}^{n+} / \text{Me}\right) = \varphi^0\left(\text{Me}^{n+} / \text{Me}\right) + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C,$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал металла;

n – число электронов, участвующих в ОВР;

C – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Коррозия металлов

Коррозия металлов представляет собой окислительно-восстановительный процесс, конечным результатом которого является разрушение металла вследствие его окисления при взаимодействии с окружающей средой: $\text{Me}^0 - n\bar{e} = \text{Me}^{n+}$

По механизму протекания коррозия металлов делится на химическую и электрохимическую.

При *химической коррозии* металл разрушается за счет химической реакции в средах, не проводящих электрический ток. Это коррозия в сухих газах и парах при высокой температуре в отсутствии влаги (газовая коррозия) или в жидкостях, не проводящих электрического тока (коррозия в неэлектролитах). Появление слоя окалины на деталях двигателя внутреннего сгорания, лопатках газовых турбин – есть результат химической коррозии.

При *электрохимической коррозии* металлов происходит работа непрерывно действующего коррозионного гальванического элемента, основными моментами которой являются:

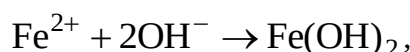
- 1) процесс анодного окисления (роль анода выполняет более активный металл);
- 2) переход электронов с анодного участка на катодный (в отличие от обычного гальванического элемента электроны движутся внутри металла из-за отсутствия внешней цепи);
- 3) перемещение ионов в растворе электролита;
- 4) процесс катодного восстановления.

Например, железная конструкция с медной заклепкой в присутствии электролита образует микрогальванический элемент. На аноде: $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ процесс окисления, значит Fe играет роль анода. На катоде, роль которого играет второй элемент, в данном случае медь, будут восстанавливаться молекулы воды:

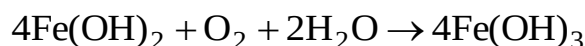


или ионы водорода: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ (в кислой среде)

Ионы железа, соединяясь с ионами OH^- , образуют гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



который в присутствии кислорода превращается в ржавчину:



или



Это пример коррозии в нейтральной среде.

Коррозия металлов зависит от pH агрессивной среды и усиливается с повышением концентрации ионов водорода.

Добавление некоторых веществ (главным образом органических) сильно замедляет коррозию металлов в кислотной среде. Вещества, замедляющие действие кислот на металлы, называются **ингибиторами**. Ингибиторы делятся на органические (уротропин) и неорганические (нитраты, хроматы, фосфаты, силикаты).

Экспериментальная часть

Цель работы: Экспериментально ознакомиться с гальваническими элементами. Научиться составлять гальванические элементы. Познакомиться на практике с явлением коррозии.

1. Гальванические элементы

Опыт 1. Составление гальванических элементов из Cu, Zn

В один стаканчик налить 1М раствор сульфата цинка ZnSO_4 , в другой – 1М раствор сульфата меди CuSO_4 . Оба стакана поставить в углубление круглой подставки прибора.

Соединить стаканчики электролитическим мостиком, который представляет из себя изогнутую стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлористого калия в смеси с агар-агаром. Опустить в раствор сульфата цинка цинковую пластинку, а в раствор сульфата меди – медную.

Соединить пластинки с гальванометром. **От цинковой пластинки к плюсу, а от медной к минусу.** Наблюдать отклонение стрелки гальванометра вследствие возникновения разности потенциалов электродов.

Записать данные опыта:

- а) составить схему гальванического элемента;
- б) написать уравнения реакций, происходящих на катоде и на аноде; суммарное уравнение, в результате которого возникает электрический ток в данном элементе;
- в) указать в каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи;
- г) выписать из таблицы приложения значения стандартных электродных потенциалов металлов полученного гальванического элемента и вычислить их ЭДС;
- д) какие ионы и в каком направлении перемещаются по электролитическому мостику?

Опыт 2. Составление концентрационного гальванического элемента

Наполнить стаканчики растворами сульфата цинка разной концентрации: первый стаканчик 1М раствором $ZnSO_4$; второй 0,01М раствором $ZnSO_4$. Соединить стаканчики электролитическим мостиком. Опустить в стаканчики цинковые электроды, соединить их гальванометром. Что наблюдается?

Записать данные опыта:

- а) составить схему гальванического элемента;
- б) написать уравнения реакций, протекающих на электродах;
- в) на основании стандартных электродных потенциалов и уравнения Нернста вычислить значение электродных потенциалов (φ) для каждого электрода и рассчитать ЭДС элемента;
- г) в каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи?

2. Коррозия металлов

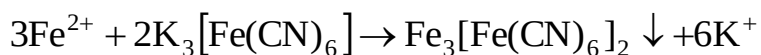
Опыт 3. Образование гальванических пар при химических процессах

Налить в пробирку 0,5н раствор HCl и опустить в нее кусочек цинка. Наблюдать выделение водорода. Прикоснуться к цинку медной проволочкой. Отметить, на каком из металлов выделяется водород? Изменилась ли скорость его выделения при соприкосновении с медью? Какие процессы протекают в созданной гальванической паре Zn/Cu ? Что в этой паре является катодом, что анодом? Составьте схему гальванического элемента, образующегося при прикосновении медной проволочки к цинку и запишите катодный и анодный процессы. Сделайте вывод о том, как влияет образование гальванопары на скорость коррозии (растворения) цинка.

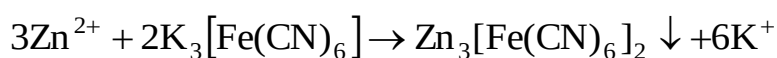
Опыт 4. Коррозия оцинкованного и луженого железа

Налить в пробирку 5-6 мл раствора 0,2н H_2SO_4 и добавить несколько капель гексацианоферрата (III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Перемешать стеклянной палочкой и разлить поровну в две пробирки.

В одну пробирку опустить полоску оцинкованного железа (анодное покрытие), в другую луженого (катодное покрытие). Дать постоять. Если образуется синий осадок, то идет растворение железа, а если образуется коричневый осадок, то идет растворения цинка:



Синий осадок



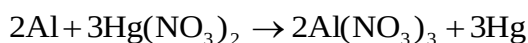
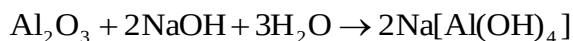
Коричневый осадок

Составьте схемы анодных и катодных процессов в гальванопарах: Zn/Fe и Fe/Sn и сделайте вывод о том, что разрушается (покрытие или металл) в случаях с анодным и катодным покрытиями.

Опыт 5. Коррозия алюминия при нарушении цельности оксидной пленки

Для удаления оксидной пленки Al_2O_3 – погрузите алюминиевую пластинку в раствор гидроксида натрия NaOH . Затем ополосните пластинку водой и опустите в раствор нитрата ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Затем снова ополосните водой, насухо протрите фильтровальной бумагой. После чего оставьте лежать пластинку на воздухе. Через некоторое время наблюдайте образование продукта коррозии – рыхлых хлопьев гидроксида алюминия, которые называют «алюминиевой бородой».

При этом протекают следующие реакции:



«алюминиевая
борода»

Алюминий, как более активный металл, вытесняет ртуть и с ртутью образует амальгаму ($\text{Al} + \text{Hg}$ сплав), препятствующую возникновению защитной пленки на поверхности алюминия. Поэтому алюминий реагирует с кислородом воздуха.

Упражнения для самоконтроля

1. Из какой соли металл не может быть вытеснен никелем?

- а) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ б) AgNO_3 в) CuSO_4 г) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

2. Определить ЭДС гальванического элемента:

$\text{Ag}/\text{AgNO}_3(0,001\text{M}) \parallel \text{AgNO}_3(0,1\text{M})/\text{Ag}$. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

3. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующих гальванических элементов:

а) $\text{Mg}/\text{Mg}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$;

б) $\text{Pb}/\text{Pb}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$;

в) $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+} \parallel \text{Ag}^+/\text{Ag}$,

если растворы 1М? Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев?

4. Какой металл из перечисленных нельзя использовать для катодного покрытия железа?

а) свинец б) золото в) марганец г) никель

5. В контакте с каким из ниже указанных металлов алюминий будет корродировать (окисляться)?

а) железо б) магний в) кальций г) калий

18 ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Теоретическое введение

Электролизом называется совокупность процессов, протекающих при прохождении постоянного электрического тока через систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита. Электролиз сопровождается превращением электрической энергии в химическую (процесс обратен действию гальванического элемента).

Прибор, в котором проводят электролиз, называют электролизером. Для проведения электролиза электроды погружают в раствор электролита и соединяют их с источником постоянного тока. При этом *катионы*, находящиеся в растворе (или расплаве) электролита начинают двигаться *к катоду* – электроду, соединенному с отрицательным полюсом источника тока, а *анионы* – *к аноду* (положительному полюсу). Как и в гальваническом элементе, *на катоде происходит процесс восстановления* (он отдает электроны катионам), *а на аноде – процесс окисления* (он принимает электроны от анионов).

Последовательность разрядки ионов определяется:

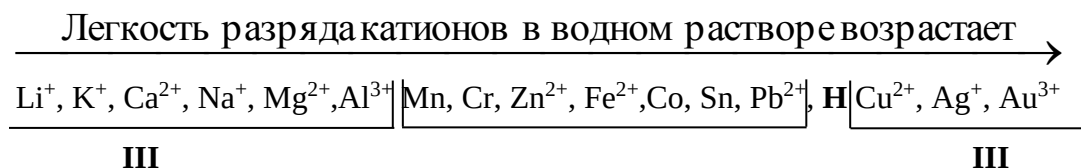
- химической природой электродов (активные и инертные);
- состоянием электролита (раствор или расплав);
- электродным потенциалом системы.

Электролиз водных растворов существенно отличается от электролиза расплавов.

При электролизе *водных растворов* электродные процессы осложняются за счет конкуренции ионов (в электролизе могут участвовать и молекулы воды).

Восстановление на катоде обусловлено положением металла в ряду стандартных электродных потенциалов. По отношению к электровосстановлению на катоде можно

выделить три группы катионов металлов, исходя из положения их в электрохимическом ряду напряжений. Возможны 3 случая:



I. Катионы металлов с малой величиной стандартного электродного потенциала (Li^{2+} до Al^{3+} включительно) не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды и выделяется водород.

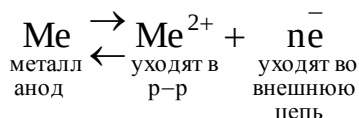
II. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньше, чем у водорода, но больше чем у алюминия (от Al^{3+} до H), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

III. Катионы металлов, у которых стандартный электродный потенциал больше, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+}), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде.

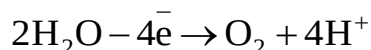
При наличии в растворе нескольких катионов, на катоде в первую очередь восстанавливаются катионы наименее активного металла.

Характер реакций, протекающих *на аноде*, зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод. При электролизе, могут быть использованы активные (расходуемые) и инертные (нерасходуемые) аноды. Активные аноды окисляются и посылают в раствор собственные ионы. Их изготавливают из металлов (меди, серебра, кадмия и др.). Инертные аноды являются передатчиками электронов. В качестве инертных анодов используют электроды из угля, графита, благородных металлов и их сплавов.

Растворимый анод при электролизе соли подвергается окислению и растворяется:

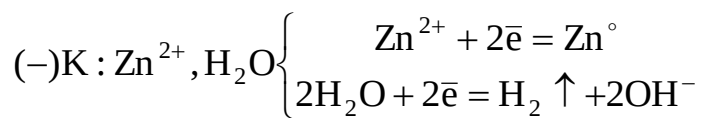
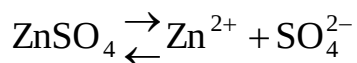


На нерастворимом аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов бескислородных кислот (например, S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) или молекул воды, если раствор содержит анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}), которые имеют высокие окислительно-восстановительные потенциалы. Окисление молекул воды идет по схеме:

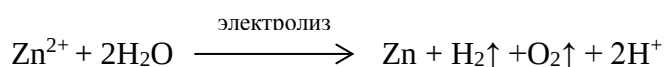


Пример 1. Электролиз водного раствора сульфата цинка на нерастворимом аноде.

Схема электролиза следующая:



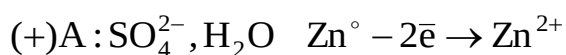
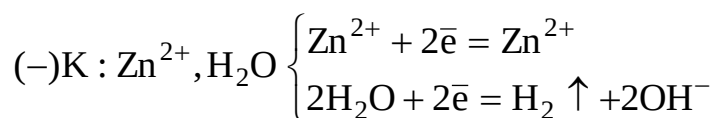
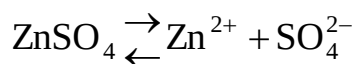
Суммарная реакция:



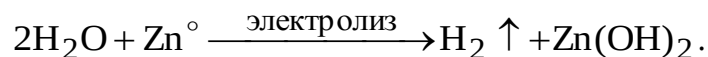
На катоде восстанавливаются ионы цинка и молекулы воды одновременно, так как цинк находится в ряду напряжения металлов между алюминием и водородом. На аноде окисляются молекулы воды, т.к. кислотный остаток (SO_4^{2-}) содержит кислород.

Пример 2. Электролиз раствора сульфата цинка с применением растворимого цинкового электрода.

Схема электролиза:



На катоде происходит одновременно восстановление катионов цинка и молекул воды, т.к. Zn в ряду стандартных электродных потенциалов стоит между Al и водородом, а на аноде происходит растворение анода:



Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться с типичными случаями электролиза растворов солей.

1. Электролиз водных растворов с нерастворимыми анодами

Опыт 1. Электролиз раствора хлорида цинка с угольным анодом

Налейте в электролизер раствор хлорида цинка ZnCl_2 . В одно колено опустите медный электрод, катод (–), в другую – графитовый электрод, анод(+). Соедините с источником тока. Пропустите 3 – 5 мин электроток. Опишите, что наблюдается на электродах.

Напишите уравнения катодного и анодного процессов. Докажите образование свободного хлора в анодном пространстве, для чего выньте электроды и в анодное пространство прибавьте несколько капель раствора иодида калия (KI или NaI) и крахмала. Что наблюдается? Объясните, почему произошло посинение крахмала, и напишите уравнение реакции. После опыта электролизер и электроды хорошо промыть водой.

Опыт 2. Электролиз раствора сульфата натрия с угольным анодом

Налейте в химический стаканчик раствор сульфата натрия Na_2SO_4 и примерно $\frac{1}{4}$ часть пробирки раствора лакмуса. Перемешайте все и вылейте в электролизер. Опустите графитовые электроды, подключите к источнику тока, и через 5 минут отметьте, что наблюдается?

Какие ионы окрасили лакмус в катодном пространстве в синий, а в анодном – в красный цвет?

Напишите уравнения реакций, идущих на катоде и аноде. Какие вещества образовались в около электродных пространствах?

2. Электролиз водных растворов с растворимыми анодами

Опыт 3. Электролиз сульфата меди с медным анодом

Налейте в электролизер раствор сульфата меди CuSO_4 . Опустите в одно колено электролизера графитовый электрод (катод –), в другой медный электрод (анод +). Пропустите ток 5 мин. Что наблюдается на катоде? Выньте электроды и поменяйте их местами, так, чтобы подключены они были наоборот. Медный электрод сделайте катодом, а графитовый с налетом меди, – анодом. Пронаблюдайте, что произойдет с налетом меди после пропускания тока? Обратите внимание на то, что после полного растворения налета меди на аноде $\text{Cu}^\circ - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, начал выделяться газ. Какой?

Напишите уравнения реакции на катоде и на аноде: а) в начале опыта; б) после того, как поменяли электроды местами.

Опыт 4. Электролиз раствора нитрата свинца с графитовым и со свинцовым анодами

а) Налейте в электролизер раствор нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, опустите в него графитовые электроды и присоедините к источнику тока. Какое вещество выделяется на катоде через 5 мин. электролиза? Какой процесс идет на аноде?

б) Выньте электроды и поменяйте их местами. В этом случае анодом будет служить освинцованный графит. Пронаблюдайте постепенное растворение кристаллов свинца и отсутствие выделения газа. Напишите уравнения реакций: а) в начале опыта; в) со свинцовым анодом.

Упражнения для самоконтроля

1. Составить схемы электролиза водных растворов NiCl_2 , FeCl_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 с инертными электродами.
2. В какой последовательности выделятся на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , Cu^{2+} , и Ni^{2+} ?
3. Какие продукты восстанавливаются на катоде при электролизе раствора ZnCl_2 ?
а) Zn б) Zn ; H_2 в) Zn ; O_2 г) Cl_2
4. Одинаковые продукты образуются на электродах при электролизе раствора и расплава соли с инертным анодом
а) FeSO_4 б) Na_2CO_3 в) KNO_3 г) CuCl_2
5. Через раствор соли одновалентного металла пропустили 44675,9 кулонов электричества, выделилось 50 г металла. Какова молярная масса эквивалентна металла в г/моль?
а) 56 б) 102 в) 95 г) 108

19 КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Теоретическое введение

Вещества, которые в растворах и расплавах не распадаются на ионы, а поэтому не проводят электрический ток, называются **неэлектролитами**. К неэлектролитам относятся большинство органических соединений.

В разбавленных растворах неэлектролитов молекулы растворенного вещества практически не взаимодействуют друг с другом из-за большого расстояния между ними. Поведение этих молекул в растворе аналогично поведению молекул идеального газа. Поэтому образование таких растворов не сопровождается энергетическим эффектом и изменением объемов составных частей. Их называют *идеальными растворами*. Для них характерен ряд свойств, не зависящих от природы растворенного вещества, а зависящих только от числа растворенных частиц, которые называются *коллигативными*.

Изучение коллигативных свойств разбавленных растворов неэлектролитов служит одним из наиболее распространенных способов определения молярной массы растворенного вещества, его степени диссоциации, показателя ассоциации и др.

Коллигативными свойствами являются:

- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- повышение температуры кипения раствора;

- понижение температуры замерзания раствора;
- осмотическое давление.

Зависимость коллигативных свойств от концентрации раствора выражается уравнениями законов Ф. Рауля и Я. Вант-Гоффа.

Ф. Рауль (1886) показал, что давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества всегда ниже давления пара над чистым растворителем при той же температуре. Величина, представляющая отношение абсолютного понижения давления пара над раствором ($P_0 - P$) к давлению пара над чистым растворителем (P_0) называется относительным понижением давления пара

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

Первый закон Рауля: относительно понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества ($\chi(x)$).

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \chi(x); \quad \chi(x) = \frac{v(x)}{v(x) + v(\text{растворителя})}$$

Второй закон Рауля: понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны моляльности растворенного вещества.

$$\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot b(x); \quad \Delta t_{\text{кип}} = E \cdot b(x);$$

где $b(x) = \frac{m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(\text{растворителя})}$

$\Delta t_{\text{зам}}$, $\Delta t_{\text{кип}}$ - понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения;

$b(x)$ – моляльная концентрация, моль/кг;

K – криоскопическая постоянная; E – эбуллиоскопическая постоянная. Постоянные K и E зависят только от природы растворителя, например, $K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ кг} \cdot \text{К}/\text{моль}$; $E(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ кг} \cdot \text{К}/\text{моль}$. Эти константы характеризуют понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения одномолярного раствора, получаемого при растворении 1 моль нелетучего неэлектролита в 1000 г растворителя.

Метод исследования, основанный на изменении понижения температуры замерзания растворов, называется *криоскопическим методом*, а метод, основанный на измерении температуры повышения кипения растворов, получил название *эбуллиоскопического метода*. При этом расчет молекулярных масс ведут по формулам:

$$M(x) = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам}} \cdot m(\text{растворителя})}; \quad M(x) = \frac{E \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{кип}} \cdot m(\text{растворителя})}$$

Осмоз. Осмотическое давление

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора различной концентрации растворенного вещества, называется **осмосом**. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрирован-

ный. Количественно осмос характеризуется осмотическим давлением. Зависимость осмотического давления от концентрации раствора и температуры выражается **законом Вант-Гоффа**: *осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде идеального газа при данной температуре объем, равный объему раствора*:

$$P_{\text{осм.}} = C \cdot R \cdot T,$$

где C – молярная концентрация раствора, (моль/л);

T – температура, К;

R – универсальная газовая постоянная, которая зависит от того, в каких единицах выражают объем и давление:

– если P (Па или кПа), V (м^3), то $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$;

– если P (атм), V (л), то $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/К}$;

– если P (мм рт. ст.), то $R = 62400 \text{ мл} \cdot \text{мм.рт.ст./К}$.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Температура замерзания и кипения растворов

Пример 1. Рассчитайте, при какой температуре должен кристаллизироваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. ($K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$)

Решение:

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль}$$

$$\Delta t_{\text{крист.}} = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(\text{растворителя})} = \frac{1,86 \cdot 54 \cdot 1000}{180 \cdot 250} = 2,232^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{крист.}} = 0 - 2,232 = -2,232^\circ\text{C}$$

Ответ: $t_{\text{крист.}} = -2,232^\circ\text{C}$

Пример 2. Температура кипения чистого бензола $80,1^\circ\text{C}$, определить, при какой температуре кипит раствор, содержащий 20,48 г нафталина C_{10}H_8 в 400 г бензола C_6H_6 . ($E(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,64 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$)

Решение:

$$M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128 \text{ г/моль}$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = \frac{E \cdot m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(\text{растворителя})} = \frac{2,64 \cdot 20,48 \cdot 1000}{128 \cdot 400} = 1,056^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{кип. раствора}} = 80,1 + 1,056 = 81,156^\circ\text{C}$$

Ответ: $t_{\text{кип. раствора}} = 81,156^\circ\text{C}$

Пример 3. Раствор, содержащий 0,271 г вещества в 400 г воды, замерзает при $-0,037^\circ\text{C}$. Определить молярную массу растворенного вещества. ($K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$)

Решение:

$$M(x) = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot m(\text{растворителя})} = \frac{1,86 \cdot 0,271 \cdot 1000}{0,037 \cdot 400} = 34,06 \text{ г/моль}$$

Ответ: $M(\text{вещества}) = 34,06 \text{ г/моль}$

Пример 4. Сколько необходимо растворить грамм ацетона C_3H_6O в 1000 г воды, чтобы понизить температуру замерзания раствора на $2,79^\circ C$. ($K(H_2O) = 1,86$ град·кг/моль).

Решение:

$$M(C_3H_6O) = 58 \text{ г/моль}$$

Согласно закону криоскопии: $\Delta t_{\text{замер.}} = \frac{K \cdot m(x) \cdot 1000}{M(x) \cdot m(\text{растворителя})}$, отсюда

$$m(C_3H_6O) = \frac{\Delta t_{\text{зам.}} \cdot M(x) \cdot m(\text{растворителя})}{K(H_2O) \cdot 1000} = \frac{2,79 \cdot 58 \cdot 1000}{1,86 \cdot 1000} = 87 \text{ г}$$

Ответ: $m(C_3H_6O) = 87 \text{ г}$.

Осмотическое давление

Пример 5. Рассчитать величину осмотического давления раствора (атм и Па) при $27^\circ C$, зная, что в 500 мл воды растворено 1,8 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

Решение:

$$M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль}; T = 27 + 273 = 300 K$$

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V}$$

- если расчет $P_{\text{осм}}$ вести в атм., тогда $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/K$

$$P_{\text{осм}} = \frac{1,8 \cdot 0,082 \cdot 300}{180 \cdot 0,500} = 0,492 \text{ атм}$$

- если расчет $P_{\text{осм}}$ вести в Па, тогда $R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot K$; $V = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$:

$$P_{\text{осм}} = \frac{1,8 \cdot 8,314 \cdot 300}{180 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}} = 49,88 \cdot 10^3 \text{ Па (49,88 кПа)}$$

Ответ: $P_{\text{осм}} = 0,492 \text{ атм}$ или $49,88 \cdot 10^3 \text{ Па (49,88 кПа)}$.

Пример 6. Осмотическое давление раствора, в 250 мл которого содержится 3 г сахара, при $12^\circ C$ равно 0,82 атм. Определить молекулярную массу сахара.

Решение:

$$T = 12 + 273 = 285 K; R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/K; V = 250 \text{ мл} = 0,25 \text{ л}$$

$$P_{\text{осм}} = C \cdot R \cdot T = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V}, \text{ отсюда } M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P_{\text{осм}} \cdot V}$$

$$M = \frac{3 \cdot 0,082 \cdot 285}{0,82 \cdot 0,25} = 342 \text{ г/моль}$$

Ответ: $M(\text{сахара}) = 342 \text{ г/моль}$

Понижение давления насыщенного пара над раствором

Пример 7. При $25^\circ C$ давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа. Определите при той же температуре давление насыщенного пара над 5% водным раствором карбамида $CO(NH_2)_2$.

Решение:

Для расчета воспользуемся формулой: $\frac{\Delta P}{P_0} = \chi(x)$, отсюда $\Delta P = \chi(x) \cdot P_0$

Рассчитаем $\chi(H_2O)$, исходя из того, что в 100 г раствора содержится 5 г $CO(NH_2)_2$ и 95 г H_2O .

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$; $M(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 60 \text{ г/моль}$

$$\nu(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = \frac{m}{M} = \frac{5}{60} = 0,083 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{95}{18} = 5,278 \text{ моль}$$

$$\chi(x) = \frac{\nu(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)} = \frac{5,278}{5,278 + 0,083} = 0,985$$

$$\Delta P = \chi(\text{H}_2\text{O}) \cdot P_0 = 0,985 \cdot 3,166 = 3,12 \text{ кПа.}$$

Ответ: $\Delta P = 3,12 \text{ кПа.}$

Пример 8. Давление водяного пара при 20°C равно $17,5 \text{ мм.рт.ст.}$ На сколько понизится давление пара при данной температуре, если в 360 г воды растворить $36,8 \text{ г}$ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$?

Решение:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{\nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{\nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) + \nu(\text{H}_2\text{O})}$$

$M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 92 \text{ г/моль}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{m}{M} = \frac{36,8}{92} = 0,4 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{360}{18} = 20 \text{ моль}$$

Общее число молей: $0,4 + 20 = 20,4 \text{ моль}$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{0,4}{20,4} \quad \Delta P = \frac{0,4 \cdot 17,5}{20,4} = 0,343 \text{ мм.рт.ст.}$$

Ответ: $\Delta P = 0,343 \text{ мм.рт.ст.}$

Упражнения для самоконтроля

1. В 200 г воды содержится $4,6 \text{ г}$ глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Вычислить температуру кипения этого раствора.
2. Определить молекулярную массу камфоры, если $1,12 \text{ г}$ ее в 34 г эфира кипит при температуре на $0,46^\circ\text{C}$ выше, чем чистый эфир ($E = 2,16 \text{ град} \cdot \text{кг/моль}$)
3. На сколько градусов понизится температура замерзания и повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?
4. Определить молекулярную массу неэлектролита по осмотическому давлению раствора, если в 10 л содержится 5 г неэлектролита. Осмотическое давление раствора $0,23 \cdot 10^5 \text{ па}$ при 20°C .
5. Давление водяного пара при 18°C равно $15,5 \text{ мм.рт.ст.}$ каким будет при той же температуре давление пара раствора, если в $1,85 \text{ кг}$ воды растворить 513 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

20 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Теоретическое введение

Дисперсными называются гетерогенные системы, состоящие из двух и более веществ, равномерно распределенных друг в друге. В дисперсных системах различают: *дисперсную фазу* – мелкораздробленное вещество и *дисперсионную среду* – вещество, в котором распределена дисперсная фаза.

По размеру частиц дисперсной фазы дисперсные системы делятся на 2 группы:

1. Тонкодисперсные (коллоидные растворы), размер частиц которых лежит в пределах от 1 до 500 нм (10^{-9} м – $5 \cdot 10^{-7}$ м);

2. Грубодисперсные (взвеси), у которых размер частиц от 1000 нм (10^{-6} м) и более.

Жидкие коллоидные растворы называются *золями* (лат. *solutic – раствор*). Одной из важнейших свойств зольей является то, что их частицы имеют электрические заряды одного знака и не осаждаются. Знак заряда коллоидной частицы и его величина зависят от способа получения коллоидного раствора, концентрации ионов, температуры, природы растворителя и других факторов.

Различают дисперсионные и конденсационные способы получения коллоидных растворов. **Дисперсионные способы** заключаются в диспергировании, то есть измельчении крупных частиц вещества до размеров коллоидных частиц. Часто дробят вещество при помощи особых «коллоидных мельниц» или растирают в ступке. **Конденсационные способы** получения коллоидных растворов называют так потому, что образованию коллоидных частиц предшествует получение молекул или атомов вещества, которые затем конденсируются в более крупные коллоидные частицы. Происходить это может вследствие перехода вещества из растворимого состояния в нерастворимое (например, при замене растворителя или при химических реакциях, в результате которых образуются труднорастворимые соединения: при реакциях гидролиза, обмена, нейтрализации, окисления – восстановления).

При получении коллоидных растворов химическим путем следует соблюдать следующие условия:

1. Растворы исходных веществ должны быть разбавленными.
2. Необходим избыток одного из веществ.
3. Приливать растворы друг к другу следует медленно.

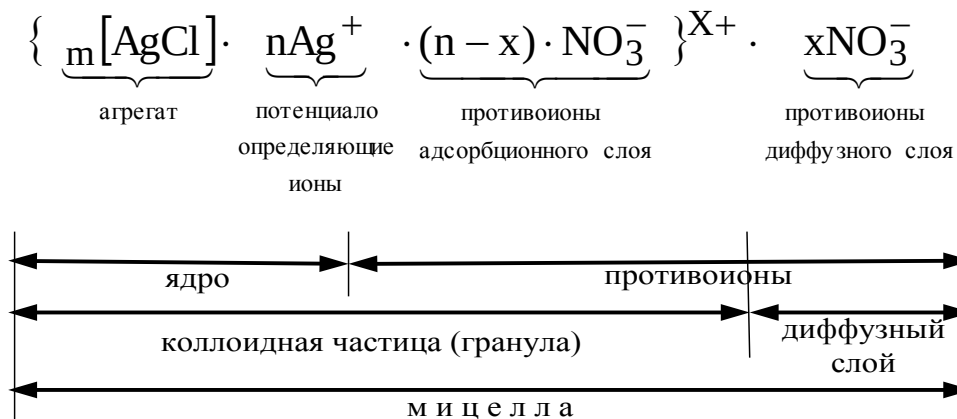
Рассмотрим процесс образования гидрозоля (дисперсная среда – вода) и строение дисперсных частиц на примере золя хлорида серебра. Этот золь образуется при медленном приливании раствора хлорида натрия к раствору нитрата серебра:



Если ввести сразу большую порцию раствора NaCl, то мгновенно выпадет осадок AgCl и золь не получится. При постепенном введении раствора NaCl в раствор AgNO₃ в системе в первый момент образуются кристаллические *агрегаты* [AgCl]_m, которые адсорбируют на своей поверхности те ионы, которые составляют кристаллическую решетку и находятся в растворе в избытке (*правило Панета-Фаянса*). В данном случае

адсорбируются ионы Ag^+ и агрегаты приобретают положительный заряд. Ионы, адсорбирующиеся на поверхности кристаллического агрегата, называются *потенциалоопределяющими* или *зарядообразующими*.

Кристаллический агрегат $[\text{AgCl}]_m$ вместе с потенциалоопределяющими ионами Ag^+ составляет *ядро*. К заряженному ядру притягиваются ионы противоположного знака (противоионы), находящиеся в растворе в избытке, образуя два слоя: адсорбционный и диффузный. Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя составляет *коллоидную частицу* или *гранулу*. Коллоидная частица с противоионами диффузного слоя называется *мицеллой*.



Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами. Различают два вида устойчивости дисперсных систем: седиментационную (кинетическую) и агрегативную.

Седиментационная устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, то есть противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем – это способность противостоять агрегации частиц.

Коагуляция – процесс укрупнения (слипания) коллоидных частиц в результате потери их агрегативной устойчивости. Если дисперсная фаза состоит из капелек жидкости, то процесс слияния называется *коалесценцией*.

Факторы, вызывающие коагуляцию:

- повышение или понижение температуры;
- воздействие электрических и электромагнитных полей;
- перемешивание, встряхивание или другое механическое воздействие;
- ультразвук;
- добавление электролитов.

Коагуляция зольей электролитами подчиняется определенным закономерностям.

1. *Порогом коагуляции* называется минимальная концентрация электролита в растворе, вызывающая коагуляцию.

$$\gamma = \frac{V_{\text{эл}} \cdot C_{\text{эл}}}{V_{\text{эл}} + V_{\text{з}}} \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{V_{\text{эл}} \cdot C_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{з}}}$$

γ - порог коагуляции (моль/м³ или ммоль/л),

$V_{эл}$ - объём прилитого электролита (м³),

V_3 - объём коагулирующего золь (м³),

$C_{эл}$ - молярная концентрация эквивалента электролита (Моль/м³).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью электролита*: $p = \frac{1}{\gamma}$

Коагуляция золь растворами электролитов подчиняется правилу Шульца –Гарди (или правилу значности): коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона - коагулятора.

Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться с некоторыми способами получения коллоидных растворов и их свойствами.

Опыт 1. Получение золь серы

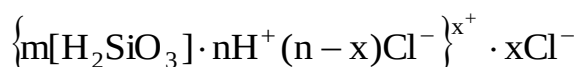
В пробирку с 3 – 5 мл дистиллированной воды добавить несколько капель спиртового раствора серы. Образование мутно-голубого окрашивания – признак коллоидного раствора. Сера растворяется в этиловом спирте, образуя истинный раствор. В воде сера практически не растворима, потому при добавлении в воду спиртового раствора серы, сера не может оставаться в молекулярно-дисперсном состоянии, и ее молекулы конденсируются в более крупные агрегаты (S_x , где x может быть от 3-х до 20-ти).

Опыт 2. Получение золь фенолфталеина

Налить в пробирку 1-2 мл дистиллированной воды и прибавить 3-4 капли фенолфталеина. Что наблюдаете? В каком растворителе фенолфталеин дает коллоидный раствор и в каком истинный?

Опыт 3. Получение золь кремниевой кислоты реакцией обмена

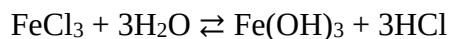
Коллоидная частица золь кремниевой кислоты несет положительный заряд и мицелла имеет следующее строение:



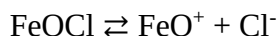
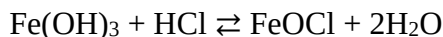
В пробирку налить 1-2 мл концентрированной соляной кислоты HCl и прибавить 2-4 капли силиката натрия Na_2SiO_3 . Содержимое пробирки тщательно перемешать, что образуется? Написать уравнение реакции образования кремниевой кислоты. Полученный золь сохранить для опыта 6.

Опыт 4. Получение золь гидроксида железа (III) при гидролизе соли железа.

Небольшой объём воды (примерно 50-100 мл) нагреть в химическом стакане до кипения. Затем в кипящую воду постепенно *по каплям* прилить 1-2 мл 2%-го раствора $FeCl_3$. Наблюдать появление интенсивного окрашивания. При высокой температуре происходит гидролиз хлорида железа (III) в соответствии с уравнениями:



Поверхностные молекулы агрегата $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в химическую реакцию с HCl , образуя оксохлорид железа, способный диссоциировать на ионы



Последние адсорбируются на поверхности мелких частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образуя водный поверхностный слой мицеллы, что и обеспечивает устойчивость водной дисперсии коллоидного гидроксида железа:



Сохраните золь для опытов 5 и 6.

Опыт 5. Коагуляция гидроксида железа (III) электролитами

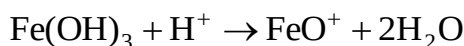
В три пробирки отмерить пипеткой по 1 мл полученного в предыдущем опыте золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Прибавить по каплям растворы одинаковой молярности: в первую пробирку NaCl , во вторую – Na_2SO_4 , в третью – Na_3PO_4 . Растворы прибавлять до помутнения, считая число капель.

Учитывая знак заряда гранулы золя гидроксида железа (III), указать те ионы, которые вызвали коагуляцию. Какой из этих ионов проявил наибольшую коагулирующую способность? Чем это объясняется?

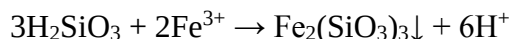
Опыт 6. Взаимная коагуляция зольей

К золю кремневой кислоты, полученному в опыте 3, прибавить 3-4 капли золя гидроксида железа (III), полученного в опыте 4.

Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ разрушается по реакции нейтрализации ядра золя с кислой дисперсной средой золя кремниевой кислоты:



Коагуляция золя кремневой кислоты обусловлена реакцией ионного обмена ионов водорода на ионы Fe^{3+} :



Сделать вывод о причинах коагуляции зольей.

Упражнения для самоконтроля

1. Коллоидный раствор иодида серебра был получен добавлением 1 мл 0,001н раствора иодида калия KI к 1,2 мл раствора нитрата серебра AgNO_3 той же концентрации. Написать уравнения реакций образования иодида серебра и схему мицеллы его золя. Какие ионы будут адсорбироваться коллоидной частицей в том случае, если в избытке окажется иодид калия?

2. Составить формулу мицеллы золя сульфида кадмия CdS , полученного при взаимодействии $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ с избытком H_2S . Какой из указанных ниже электролитов обладает наибольшей коагулирующей способностью по отношению к данному золю: NaCl , Na_3PO_4 или CaCl_2 ?

21 КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Теоретическое введение

В практической деятельности специалистов часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, а также количественной оценки (измерения) его содержания. Химическая идентификация (качественный анализ) и измерение (количественный анализ) являются предметом аналитической химии.

Качественный анализ – это совокупность всех методов установления качественного состава вещества. Качественный анализ растворов неорганических веществ, являющихся электролитами, сводится к обнаружению катионов и анионов. В качественном анализе используются не любые реакции, а только те, которые протекают быстро, являются необратимыми и сопровождаются аналитическим эффектом (аналитическим сигналом). Наиболее часто встречающиеся аналитические эффекты: появление новой окраски, выделение газа, образование или растворение осадка.

Выполняя ту или иную аналитическую реакцию, соблюдают условия, которые определяются свойствами получающегося продукта (температура, реакция среды, достаточная концентрация открываемого иона).

Вещества, с помощью которых осуществляются аналитические реакции, называются *реагентами*. По избирательности (по числу компонентов, взаимодействующих с реагентом), аналитические реагенты и реакции можно разделить на 3 группы: а) специфические; б) селективные; в) групповые.

Специфические реакции позволяют обнаружить данный ион в присутствии других ионов.

Селективные (избирательные) реакции дают одинаковый внешний эффект с небольшой группой ионов.

Групповые реакции – такие реакции, с помощью которых при действии группового реагента обнаруживается и уводится в осадок целая аналитическая группа ионов.

В настоящей лабораторной работе из всей совокупности встречающихся ионов, выбраны биогенные элементы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cl^- и др.) и ионы токсиканты (Pb^{2+} , NO_3^- , NO_2^- и др.).

Экспериментальная часть

Цель работы: Изучить качественные реакции катионов и анионов, которые применяются для их обнаружения.

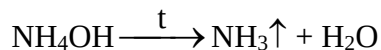
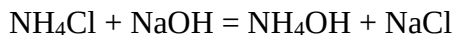
Оформить данную лабораторную работу рекомендуется в виде таблицы.

Открываемый ион	Реагент	Что наблюдается	Условия выполнения	Молекулярное и сокращенное ионное уравнение реакции
NH_4^+	NaOH	Запах аммиака	нагревание	
K^+	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Желтый кристаллический осадок		

I Качественное определение катионов в растворах

Опыт 1. Реакция на ион NH_4^+

Едкие щелочи при нагревании вытесняют из солей аммония аммиак.

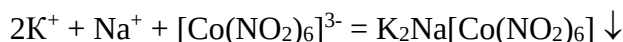
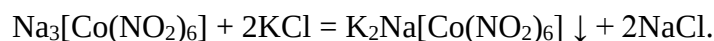


Присутствие аммиака обнаруживается по запаху или по посинению красной лакмусовой бумажки.

К раствору соли аммония (NH_4Cl , NH_4NO_3 или др.) прилить раствор щелочи (KOH или NaOH). Пробирку слегка нагреть и подержать у ее отверстия влажную красную лакмусовую бумажку, не касаясь пробирки. Посинение бумажки указывает на присутствие NH_3 , который выделяясь при кипении из раствора соединяется с влагой лакмусовой бумажки, образуя слабую щелочь NH_4OH .

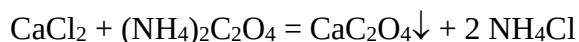
Опыт 2. Реакция на катион K^+

К раствору соли калия KCl прилить немного свежеприготовленного раствора гексанитрокобальтата (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Что наблюдается? Каков цвет осадка?



Опыт 3. Реакция на ион Ca^{2+}

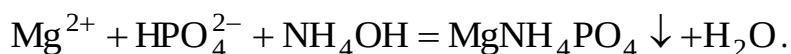
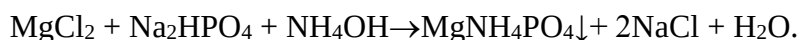
Прилить к раствору соли кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или CaCl_2) раствор оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Происходит реакция обмена:



Каков цвет осадка? Написать уравнение данной реакции в молекулярно-ионном виде.

Опыт 4. Реакция на ион Mg^{2+}

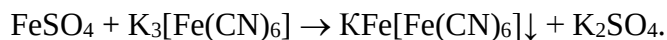
Прилить к раствору соли магния (MgCl_2 или $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) немного раствора NH_4Cl и столько же раствора NH_4OH . К полученной смеси прилить раствор Na_2HPO_4 и перемешать. Образуется белый кристаллический осадок двойной соли фосфата аммония магния:



Рассмотреть кристаллы образовавшейся соли MgNH_4PO_4 под микроскопом и сделать вывод о форме кристаллов.

Опыт 5. Реакция на ион Fe^{2+}

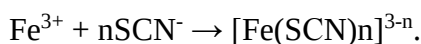
К раствору соли двухвалентного железа (FeSO_4) прилить раствор гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется осадок турнбулева синь. Каков цвет осадка?



Написать молекулярно-ионное уравнения реакции.

Опыт 6. Реакция на ион Fe^{3+}

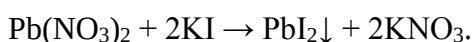
К 1-2 мл раствора соли железа (III) FeCl_3 добавить немного раствора NH_4SCN . Каков цвет осадка?



Написать молекулярное уравнения реакции.

Опыт 7. Реакция на ион Pb^{2+}

Иодиды (KI или NaI) осаждают ионы Pb^{2+} в виде иодида свинца PbI_2 желтого цвета. К 1-2 мл раствора соли свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) прибавить столько же раствора иодида KI . После осаждения образовавшегося осадка, слить с него отстоявшуюся жидкость, добавить к осадку немного 2н раствора уксусной кислоты CH_3COOH и хорошо нагреть. Охладить осадок под струей холодной воды и через несколько минут наблюдать выпадение блестящих золотистых кристаллов.



Написать молекулярно-ионное уравнения реакции.

Опыт 8. Реакция на ион Cu^{2+}

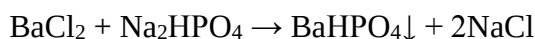
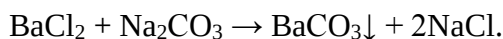
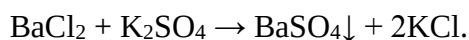
К 1-2 мл раствора соли меди (CuSO_4 или CuCl_2) прилить немного раствора гидроксида аммония NH_4OH . Наблюдать образование бледно-зеленого осадка основной соли:



К полученному осадку прилить избыток гидроксида аммония до растворения осадка и наблюдать образование комплексной соли сульфата тетраамминмеди (II) ярко-синего цвета:

**II Качественное определение анионов в растворах****Опыт 9.** Групповая реакция на ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}

1. В три пробирки налить растворы солей, содержащих ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и прилить к ним немного хлорида бария BaCl_2 .



Какого цвета образуются осадки? Написать молекулярно-ионные уравнения данных реакций.

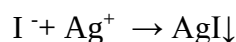
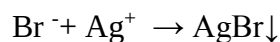
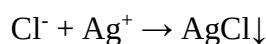
Вывод: BaCl_2 является групповым реагентом на ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} .

2. К полученным осадкам BaSO_4 , BaCO_3 , BaHPO_4 осторожно прилить 2н раствор HCl . Что наблюдается?

Написать уравнения реакций растворения осадков BaCO_3 и BaHPO_4 в кислоте. При растворении какого осадка в кислоте выделяется газ?

Опыт 10. Групповая реакция на ионы Cl^- , Br^- , I^- .

1. В три пробирки налить растворы солей, содержащих ионы Cl^- , Br^- , I^- и прилить к ним немного раствора нитрата серебра (AgNO_3). Что наблюдается? Сравнить цвет осадков: AgCl , AgBr , AgI ?



Написать молекулярные уравнения соответствующих реакций.

Вывод: AgNO_3 является групповым реагентом на ионы галогенов.

2. К полученным осадкам AgCl , AgBr , AgI прилить избыток раствора NH_4OH .

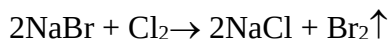
Осадки AgCl и AgBr при взаимодействии с NH_4OH образуют растворимые бесцветные комплексные соли – аммиакаты серебра, например:



Составить уравнение реакции AgBr с NH_4OH .

Опыт 11. Реакция на ион Br^-

Сильные окислители (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 и др.) окисляют ионы Br^- в кислой среде до свободного брома

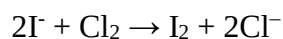


К раствору соли бромоводородной кислоты (KBr или NaBr) прибавить немного 2н раствора H_2SO_4 , столько же раствора хлорной воды (Cl_2) и несколько капель бензола. Содержимое пробирки осторожно перемешать стеклянной палочкой.

Бензольный слой окрашивается в красновато-бурый или лимонно-желтый цвет.

Опыт 12. Реакция на ион I^-

Хлорная вода Cl_2 окисляет анион I^- до свободного йода I_2 , который окрашивает органические растворители в фиолетовый цвет или раствор крахмала в синий цвет:



При избытке Cl_2 образуется бесцветная йодноватая кислота HIO_3 , а фиолетовая окраска исчезает.

К 1 мл раствора иодида калия или натрия прилить 2-3 капли 2н раствора H_2SO_4 . К смеси добавить 3-4 капли бензола и по каплям прилить хлорную воду Cl_2 . Раствор встряхнуть. Наблюдать появление фиолетовой окраски бензольного кольца.

Упражнения для самоконтроля

1. Объяснить, почему BaCrO_4 практически нерастворим в уксусной кислоте и легко растворяется в минеральных кислотах.
2. Почему $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ не осаждает катион Mg^{2+} в присутствии солей аммония?
3. Почему BaCO_3 легко растворяется в минеральных кислотах, а BaSO_4 не растворяется? Объясните с точки зрения произведения растворимости.
4. На каком свойстве основано деление анионов на группы?
5. Указать групповые реагенты анионов 1 и 2 групп. Составить уравнения реакций анионов с групповыми реагентами.

22 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЁСТКОСТИ ВОДЫ

Теоретическое введение

Количественный анализ изучает методы, позволяющие определить количественный состав вещества. Химические методы количественного анализа включают гравиметрические (весовые), титриметрические (объемные) методы и газовый анализ.

Титриметрический метод заключается в точном измерении объема раствора с известной концентрацией (титранта), который расходуется на реакцию с исследуемым раствором. Процесс постепенного приливания небольших количеств титранта к исследуемому раствору называется **титрованием**.

В основе расчетов в титриметрии лежит формула:

$$C_f(x)_1 \cdot V_1 = C_f(x)_2 \cdot V_2,$$

где $C_f(x)_1$ и $C_f(x)_2$ – молярные концентрации эквивалента титранта и исследуемого вещества; V_1 и V_2 – их объемы.

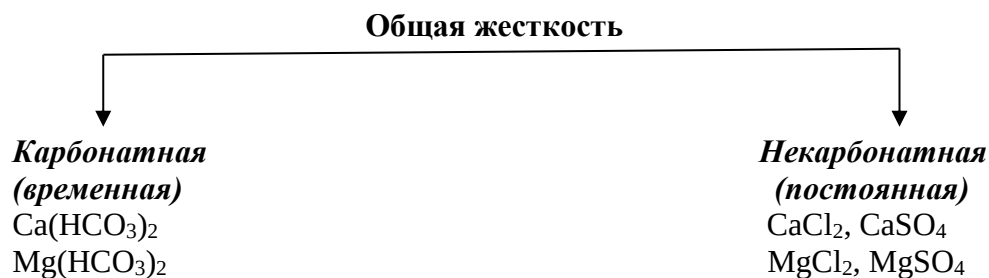
В зависимости от того, какая реакция лежит в основе метода различают следующие методы титриметрического анализа: кислотно-основное титрование (метод нейтрализации), осадительное титрование, комплексонометрическое титрование и окислительно-восстановительное титрование.

Титриметрическими методами анализа определяют жёсткость воды.

Жёсткость воды обусловлена содержанием в ней растворимых солей кальция и магния, а следовательно, ионов кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}).

Общая жёсткость (**J_0**) складывается из кальциевой (**$J_{\text{Ca}^{2+}}$**) и магниевой жёсткости (**$J_{\text{Mg}^{2+}}$**): **$J_0 = J_{\text{Ca}^{2+}} + J_{\text{Mg}^{2+}}$**

Соли кальция и магния в зависимости от их *состава* придают воде двоякого рода жёсткость: карбонатную (**J_k**) и некарбонатную (**J_n**)



Временная жёсткость устраняется кипячением, например:



Жёсткость, оставшуюся после такого кипячения, называют постоянной. Для удаления постоянной жесткости воду подвергают специальной химической очистке, обрабатывая содой (Na₂CO₃) и др. веществами.

Жесткость воды *измеряется* в миллимолях – эквивалентов катионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды (ммоль/л).

$\text{Мэ}(x) = \text{M}(\frac{1}{Z} x)$, а так как эквивалентное число (z) для химических элементов равно валентности, то:

$$\text{Мэ}(\text{Mg}^{2+}) = \text{M}(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}) = 24,32 \cdot 1/2 = 12,16 \text{ мг/ммоль}$$

$$\text{Мэ}(\text{Ca}^{2+}) = \text{M}(\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}) = 40,08 \cdot 1/2 = 20,04 \text{ мг/ммоль}$$

Таким образом 1 ммоль/л жесткости соответствует содержанию в 1 л воды 20,04 мг Ca²⁺ или 12,16 мг Mg²⁺.

Жёсткость (ммоль/л) природной воды колеблется в широких пределах:

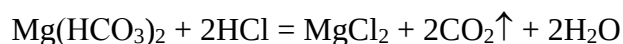
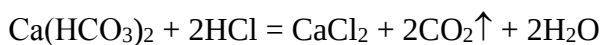
Менее 4	От 4 до 8	От 8 до 12	Более 12
Мягкая	Средняя	Жесткая	Очень жесткая

Жёсткость вод рек обычно менее 4 ммоль/л, вода морей – более 60 ммоль/л, вода океанов – более 100 ммоль/л.

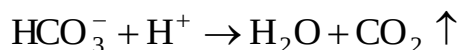
Временную жёсткость определяют методом **кисотно-основного титрования** (методом нейтрализации), в основе которого лежит реакция:



Определение временной (карбонатной) жёсткости производится титрованием исследуемой воды, раствором хлороводородной кислоты известной концентрации. Химизм процесса выражается уравнениями:

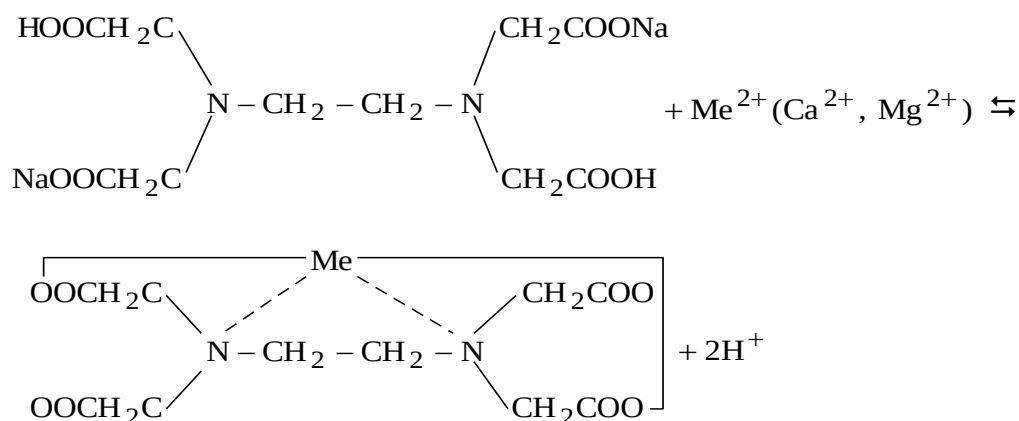


Ионная схема процесса:

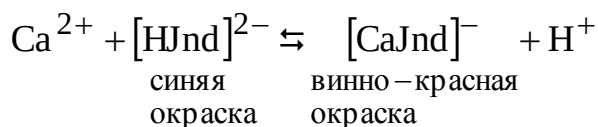


Точку эквивалентности определяют, используя кислотно-основной индикатор – метилоранж, который изменяет окраску из желтой в оранжевую.

Общую жёсткость определяют **методом комплексонометрии**. Метод основан на реакциях, взаимодействия ионов кальция и магния с этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА) (иначе трилоном Б), который образует с данными ионами прочные бесцветные комплексы в соответствии с уравнением реакции:



Точку эквивалентности в этом методе определяют, используя комплексонометрический индикатор - хромоген чёрный. Ионы индикатора с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} образуют комплексы винно-красного цвета по схеме:



Но эти соединения менее прочные, чем комплексы катионов металлов с ЭТДА, поэтому при титровании анализируемого раствора трилоном Б менее прочные комплексы ионов металла и индикатора разрушаются и образуются более прочные комплексы металлов с трилоном Б, а свободный индикатор окрашивает раствор в синий цвет. Наиболее четко окраска раствора изменяется при pH 8-10, в щелочной среде, поэтому к титруемому раствору добавляют аммиачную буферную смесь, которая нейтрализует выделяющиеся при реакции ионы водорода.

Экспериментальная часть

Цель работы: Ознакомиться с методами количественного анализа, которые используются для определения жёсткости воды

Опыт 1. Определение карбонатной жёсткости

В три конические колбы отмерить мерным цилиндром 50 мл исследуемой воды. Добавить к исследуемой воде 1 – 2 капли индикатора метилоранжа. Перемешать содержимое колб.

В бюретку налить 0,1 н титрованный раствор HCl. Установить уровень кислоты в бюретке на нулевое деление и по каплям приливать кислоту небольшими порциями в воду до изменения окраски индикатора **из жёлтой в оранжевую**. Определить объем израсходованной на титрование кислоты и записать его в таблицу. Титрование повторить еще дважды, доливая каждый раз в бюретку кислоты до нулевого деления и ополаскивая водой колбочку для титрования. Расхождения в объеме прилитой кислоты при титровании не должно превышать 0,1 – 0,2 мл.

Результаты записать в таблицу:

№ колбы	Объем воды (V_{H_2O}), мл	Объем HCl, мл		С (HCl)
		Израсходованный на титрование	Средний объем V(HCl)	
1				0,1 Моль/л
2				0,1 моль/л
3				0,1 моль/л

Карбонатную (временную) жёсткость рассчитывают по формуле:

$$Ж_{\kappa} = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л.}$$

Опыт 2. Определение общей жёсткости

Заполнить бюретку титрованным раствором ЭДТА (0,02н). В три конические колбы отобрать 100 мл анализируемой воды. Добавить 5 мл буферного раствора ($NH_4OH + NH_4Cl$) для поддержания pH в интервале 9-10 и добавить 4-5 капель индикатора-хромогена чёрного, при котором раствор окрасится в винно-красный цвет. Перемешать раствор круговыми вращениями и титровать из бюретки раствором ЭДТА до перехода **винно-красной окраски в синюю**. Титрование повторить еще дважды. Результаты записать в таблицу:

№ колбы	Объем H_2O , мл, (V_{H_2O})	Объем ЭДТА, мл		С(1/z (ЭДТА))
		Пошедший на титрование	Средний объем (V(ЭДТА))	
1				0,02 моль/л
2				0,02 моль/л
3				0,02 моль/л

Общую жёсткость рассчитать по формуле:

$$J_o = \frac{C(1/z(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) \cdot 1000}{V(H_2O)}, \text{ ммоль/л}$$

Вычислить некарбонатную жёсткость:

$$J_{\text{н.к.}} = J_o - J_{\text{к}}$$

Сделать вывод, к какому типу относится исследуемая вода.

Упражнения для самоконтроля

1. Вычислите карбонатную жёсткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см³ воды требуется 15 см³ 0,08н раствора HCl. *Ответ: 6 ммоль/л.*
2. Вычислите жёсткость воды, зная, что в 500 л ее содержится 202,5 г Ca(HCO₃)₂. *Ответ: 5 ммоль/л.*
3. Сколько граммов CuSO₄ содержится в 1 м³ воды, если жёсткость, обусловленная присутствием этой соли равна 4 ммоль/л? *Ответ: 319 г.*
4. Жёсткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна 4 ммоль/л. Сколько 0,1н раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см³ этой воды? *Ответ: 3,0 см³.*

23 ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ

Теоретическое введение

Фотоэлектроколориметрия - метод основан на измерении интенсивности немонохроматического светового потока, прошедшего через анализируемый раствор, с помощью фотоэлементов в фотоколориметрах и в фотоэлектроколориметрах.

Световой поток от источника излучения (от лампы накаливания) проходит через светофильтр, пропускающий излучение лишь в определенном интервале длин волн, через кювету с анализируемым раствором и попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в фототок, регистрируемый соответствующим прибором.

Наиболее распространенными являются фотоэлектроколориметры с одним или с двумя фотоэлементами. Фотоэлектроколориметры с одним фотоэлементом предусматривают измерение энергии однолучевого светового потока. Приборы с двумя фотоэлементами измеряют энергию двух световых потоков, один из которых проходит через анализируемый раствор, а другой – через раствор сравнения («нулевой» раствор).

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят с использованием основного закона светопоглощения, либо методом градуировочного графика.

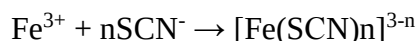
Относительная ошибка фотоколориметрического определения концентрации обычно не превышает ±3%.

Экспериментальная часть

Лабораторная работа по теме

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Fe^{3+} В ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЕ

Метод основан на взаимодействии ионов трехвалентного железа с тиоционат-ионом в сильноокислой среде с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорционально концентрации железа.



Предел обнаружения железа 0,05 мг/л. Диапазон измеряемых концентраций без разбавления пробы 0,05 – 2 мг/л общего железа.

1. Построение калибровочного графика

Приготовление рабочего стандартного раствора. 10 мл основного стандартного раствора разбавить в 10 раз в колбе на 100 мл (1 мл раствора содержит 0,01 мг железа).

В мерные колбы вместимостью 50 мл отмерить пипеткой 0 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 мл рабочего стандартного раствора железоммонийных квасцов. Разбавить растворы небольшим количеством дистиллированной воды. К стандартным растворам и контрольной пробе добавить 1 мл HCl (плотность 1,12 г/см³), несколько кристалликов персульфата аммония, 1 мл изотиоционата аммония NH_4CNS . Довести объем раствора до метки дистиллированной водой. Перемешать. Окраска устойчива в течение 2 часов.

Через 10 мин измерить оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при сине-зеленом светофильтре ($\lambda = 540$ нм).

Результаты занести в таблицу.

V мл	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
C мг/л	0,0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
A							

Калибровочный график строят в координатах: ось абсцисс (x) – содержание железа (мг/л), ось ординат (y) – оптическая плотность.

2. Анализ водопроводной воды. К 25 мл водопроводной воды добавить 1 мл HCl , несколько кристалликов персульфата аммония, 1 мл NH_4CNS . Довести объем до 50 мл (до метки) дистиллированной водой. Измерить оптическую плотность на фотоэлектроколориметре.

На графике по значению оптической плотности, определить содержание ионов железа в водопроводной воде. Записать результаты анализа воды в таблицу.

№ образца	Паспортные данные воды	Значение оптической плотности (A)	Содержание Fe^{3+} по графику (мг/л)	Содержание Fe^{3+} в воде (мг/л)	Сравнение с ПДК

Концентрацию железа (мг/л) рассчитать по формуле:

$$C_x = \frac{C \cdot 50}{V}$$

C - содержание ионов Fe^{3+} , найденное по графику; V - объем пробы, взятый для анализа, мл.

Сравнить содержание железа в водопроводной воде с ПДК(Fe^{3+}) в питьевой воде. Сделать вывод. ПДК (Fe^{3+}) в питьевой воде = 0,3 мг/л.

Упражнения для самоконтроля

1. Как проводится выбор оптимальных условий фотометрических определений: а) длины волны; б) толщины светопоглощающего слоя (кюветы); в) концентрации?
2. В чем сущность метода градуировочного графика?
3. Какое назначение нулевого раствора? Дать определение нулевого раствора.
4. Привести уравнение, связывающее коэффициент пропускания T и оптическую плотность. Коэффициент пропускания растворов с различными концентрациями вещества B равен: а) 78,5%; б) 98,7%. Какова оптическая плотность этих растворов?
5. Как изменится оптическая плотность и пропускание раствора при увеличении толщины светопоглощающего слоя?

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Растворимость солей и оснований в воде (Р – растворимые, М – малорастворимые, Н – практически нерастворимое вещество, прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой)

Анионы	Катионы																		
	Li ⁺	Na ⁺ , K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	–	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М	–	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	–	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	–	Р	Н	–	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	–	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	–	–	Р	–	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	–	Р	Р	Р	Н	Н	–	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	Н	–	Н	–	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	М	Р	–	Р	Р	Н	–	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–	Н	Н	–	Н	–	Н
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	–	–	–	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	–	Н	–	–	Н	Н	Н
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	М	Н	Н	–	–	Н	Н	Р	Н	–	–
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Р	Р	Р	Н	–	Н	М	М	Р	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Таблица 2

Плотности растворов некоторых кислот, щелочей и аммиака при 15°C (в г/см³)

Концен- трация, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃
4	1,027	1,022	1,019	1,033	1,046	0,983
6	1,040	1,033	1,029	1,048	1,069	0,973
8	1,055	1,044	1,039	1,065	1,092	0,967
10	1,069	1,056	1,049	1,082	1,115	0,960
12	1,083	1,068	1,059	1,100	1,137	0,953
14	1,098	1,080	1,069	1,118	1,159	0,946
16	1,112	1,093	1,079	1,137	1,181	0,939
18	1,127	1,106	1,083	1,156	1,213	0,932
20	1,143	1,119	1,100	1,176	1,225	0,926
22	1,158	1,132	1,110	1,196	1,247	0,919
24	1,174	1,145	1,121	1,217	1,268	0,913
26	1,190	1,158	1,132	1,240	1,289	0,908
28	1,205	1,171	1,142	1,263	1,310	0,903
30	1,224	1,184	1,152	1,286	1,332	0,898
32	1,238	1,198	1,163	1,310	1,352	0,893
34	1,255	1,211	1,173	1,334	1,374	0,889
36	1,273	1,225	1,183	1,358	1,395	0,884
38	1,290	1,238	1,194	1,384	1,416	
40	1,307	1,251		1,411	1,437	
42	1,324	1,264		1,437	1,458	
44	1,342	1,277		1,460	1,478	
46	1,361	1,290		1,485	1,499	
48	1,380	1,303		1,511	1,519	
50	1,399	1,316		1,538	1,540	
52	1,419	1,328		1,564	1,560	
54	1,439	1,340		1,590	1,580	
56	1,460	1,351		1,616	1,601	
58	1,482	1,362			1,622	
60	1,503	1,373			1,643	
62	1,525	1,384				
64	1,547	1,394				
66	1,571	1,403				
68	1,594	1,412				
70	1,617	1,421				
72	1,640	1,429				
74	1,664	1,437				
76	1,687	1,445				
78	1,710	1,53				
80	1,732	1,460				
82	1,755	1,467				
84	1,776	1,474				
88	1,808	1,486				
90	1,819	1,491				
92	1,830	1,196				
94	1,837	1,500				
98	1,841	1,510				
100	1,838	1,522				

Таблица 3

Константы диссоциации (K_d) слабых электролитов

Название	Формула	K_d
Кислоты		
Азотистая	HNO_2	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Борная (орто): K_1 K_2 K_3	H_3BO_3	$7,1 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$ $1,6 \cdot 10^{-14}$
Дихромовая K_2	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Мышьяковая K_1 K_2 K_3	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-7}$ $2,95 \cdot 10^{-12}$
Серная K_2	H_2SO_4	$1,15 \cdot 10^{-2}$
Сернистая K_1 K_2	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная K_1 K_2	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
Синильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$
Тиосерная K_1 K_2	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$
Угольная K_1 K_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Фосфористая K_1 K_2	H_3PO_3	$3,1 \cdot 10^{-2}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$
Фосфорная (орто) K_1 K_2 K_3	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5,0 \cdot 10^{-13}$
Фтористоводородная	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Хромовая K_1 K_2	H_2CrO_4	$1,6 \cdot 10^{-1}$ $3,2 \cdot 10^{-7}$
Циановая	HOCN	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая K_1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
Основания		
Аммиака раствор (гидроксид аммония)	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид свинца (II) K_1 K_2	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9,55 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид марганца (II)	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид никеля	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид цинка	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид железа (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,82 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид железа (II)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид кобальта (II)	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид алюминия	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид хрома (III)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$1,02 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид меди (II)	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$

Таблица 4

Произведение растворимости труднорастворимых в воде соединений (при 25 °С)

Формула соединения	ПР	Формула соединения	ПР
AgBr	$3,3 \cdot 10^{-13}$	Co(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-45}$
Ag ₂ CO ₃	$8,15 \cdot 10^{-12}$	CoS	$3,1 \cdot 10^{-23}$
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$	Cu ₂ S	$2,6 \cdot 10^{-49}$
Ag ₂ CrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-12}$	CuS	$3,2 \cdot 10^{-38}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
AgIO ₃	$3,1 \cdot 10^{-8}$	PbCl ₂	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Ag ₃ PO ₄	$1,8 \cdot 10^{-16}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-27}$
Ag ₂ SO ₄	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Sb ₂ S ₃	$2,9 \cdot 10^{-59}$
Ag ₂ S	$5,9 \cdot 10^{-52}$	SrCO ₃	$9,42 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$5,0 \cdot 10^{-12}$	Mn ₃ (AsO ₄) ₂	$1,9 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$2,0 \cdot 10^{-7}$	MnCO ₃	$5,05 \cdot 10^{-10}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Mn(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-14}$
AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$	Ni(OH) ₂	$8,7 \cdot 10^{-19}$
BaCO ₃	$4,93 \cdot 10^{-9}$	NiCO ₃	$1,35 \cdot 10^{-7}$
BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$	Ni(CN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-23}$
FeS	$3,8 \cdot 10^{-20}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
MgC ₂ O ₄	$8,6 \cdot 10^{-5}$	SrSO ₃	$4,0 \cdot 10^{-8}$
MgSO ₃	$3,0 \cdot 10^{-3}$	ZnC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$1,7 \cdot 10^{-8}$	Zn(OH) ₂	$4,5 \cdot 10^{-17}$
CaSO ₄	$6,26 \cdot 10^{-5}$	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \cdot 10^{-33}$
CaC ₂ O ₄	$3,8 \cdot 10^{-9}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$

Таблица 5

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Уравнение диссоциации комплексного иона	Константа нестойкости (K_H)
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$5,89 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgBr}_2]^- = \text{Ag}^+ + 2\text{Br}^-$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AgCl}_2]^- = \text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$1,78 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-18}$
$[\text{AlF}_6]^{3-} = \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$5,01 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,66 \cdot 10^{-18}$
$[\text{CdI}_4]^{2-} = \text{Cd}^{2+} + 4\text{I}^-$	$7,94 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Co}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,50 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$4,07 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^+ = \text{Cu}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$9,33 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} = \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$6,03 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} = \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,38 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,29 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = \text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$9,77 \cdot 10^{-9}$
$[\text{PbBr}_4]^{2-} = \text{Pb}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$[\text{PbI}_4]^{2-} = \text{Pb}^{2+} + 4\text{I}^-$	$2,22 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$3,46 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{CNS})_4]^{2-} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$	$7,08 \cdot 10^{-16}$

Таблица 6

Стандартные электродные потенциалы металлов при 298K

Электрод	E^0 , В	Электрод	E^0 , В
Li⁺/Li	–3,045	Cd²⁺/Cd	–0,403
Rb⁺/Rb	–2,925	Co²⁺/Co	–0,277
K⁺/K	–2,924	Ni²⁺/Ni	–0,25
Cs⁺/Cs	–2,923	Sn²⁺/Sn	–0,136
Ba²⁺/Ba	–2,90	Pb²⁺/Pb	–0,127
Ca²⁺/Ca	–2,87	Fe³⁺/Fe	–0,037
Na⁺/Na	–2,714	2H⁺/H₂	–0,000
Mg²⁺/Mg	–2,37	Sb³⁺/Sb	+0,20
Al³⁺/Al	–1,70	Bi³⁺/Bi	+0,215
Ti²⁺/Ti	–1,603	Cu²⁺/Cu	+0,34
Zr⁴⁺/Zr	–1,58	Cu⁺/Cu	+0,52
Mn²⁺/Mn	–1,18	Hg₂²⁺/2Hg	+0,79
V²⁺/V	–1,18	Ag⁺/Ag	+0,80
Cr²⁺/Cr	–0,913	Hg²⁺/Hg	+0,85
Zn²⁺/Zn	– 0,763	Pt²⁺/Pt	+1,19
Cr³⁺/Cr	– 0,74	Au³⁺/Au	+1,50
Fe²⁺/Fe	–0,44	Au⁺/Au	+1,70

Учебное издание

*Антонина Павловна Пакусина,
Жанна Анатольевна Димиденко*

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Лицензия ЛР 020427 от 25.04.1997 г. Подписано к печати 22.09.2018 г.
Формат 60×90/8. Уч.-изд.л. – 4,7. Усл.-п.л. – 13,5. Тираж 50 экз. Заказ 79.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии
издательства Дальневосточного государственного аграрного университета
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86