



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П. О. Сухого»

Кафедра «Материаловедение в машиностроении»

**О. В. Давыдова**

## **ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

### **ПРАКТИКУМ**

**по выполнению лабораторных работ  
по одноименной дисциплине для студентов  
специальности 1-36 07 02 «Производство изделий  
на основе трехмерных технологий»  
дневной формы обучения**

**Электронный аналог печатного издания**

**Гомель 2020**

УДК 54(075.8)  
ББК 24я73  
Д13

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом  
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого  
(протокол № 3 от 12.03.2019 г.)*

Рецензент: зав. каф. «Металлургия и технологии обработки материалов»  
ГГТУ им. П. О. Сухого канд. техн. наук, доц. *Ю. Л. Бобарикин*

**Давыдова, О. В.**  
Д13      Общая и неорганическая химия : практикум по выполнению лаборатор. работ по од-  
ноим. дисциплине для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на  
основе трехмерных технологий» днев. формы обучения / О. В. Давыдова. – Гомель :  
ГГТУ им. П. О. Сухого, 2020. – 141 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron  
300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe  
Acrobat Reader. – Режим доступа: <https://elib.gstu.by>. – Загл. с титул. экрана.  
ISBN 978-985-535-446-9.

Изложены основные теоретические сведения по важнейшим разделам курса общей и неор-  
ганической химии. Рассмотрена методика выполнения лабораторных работ. Рекомендован поряд-  
док их выполнения и составления отчетов.

Для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных  
технологий» дневной формы обучения.

УДК 54(075.8)  
ББК 24я73

ISBN 978-985-535-446-9

© Давыдова О. В., 2020  
© Учреждение образования «Гомельский  
государственный технический университет  
имени П. О. Сухого», 2020

## ВВЕДЕНИЕ

Химия, являясь одной из фундаментальных естественно-научных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности. Изучение химии позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, веществе как одном из видов движущейся материи, механизме превращения химических соединений, свойствах технических материалов и применении химических процессов в современной технике. Необходимо прочно усвоить основные законы и теории химии, овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов. Знание химии необходимо для успешного последующего изучения общенаучных и специальных дисциплин.

Практикум включает лабораторные работы по важнейшим разделам курса общей и неорганической химии, в которых представлена методика выполнения лабораторных работ, сведения об используемых процессах и приборах, рекомендован порядок выполнения лабораторных работ и составления отчетов.

Лабораторный практикум составлен в соответствии с учебной программой дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов специальности 1-36 07 02 «Производство изделий на основе трехмерных технологий».

## Лабораторная работа № 1

# ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОГРАНИЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## Теоретическая часть

Все вещества делятся на *простые* и *сложные*.

**Простыми** называются вещества, состоящие из атомов одного элемента, **сложными** – состоящие из атомов двух и более элементов.

Простые вещества подразделяются на *металлы* и *неметаллы*. К последним обычно относят H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Te, I, At, He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn (всего 22). Остальные элементы условно считаются металлами.

Сложные вещества делятся на *неорганические* и *органические*.

Важнейшими классами сложных неорганических веществ являются оксиды, кислоты, основания, соли, а также галогениды, халькогениды, нитриды, фосфины, карбиды, гидриды.

**Оксиды** – это соединения двух элементов, один из которых – кислород. Общая формула оксидов:



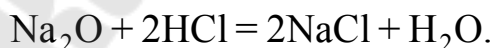
где  $m$  – число атомов элемента Э;  $n$  – число атомов кислорода.

Например:  $PbO_2$  – оксид свинца (IV);  $Cu_2O$  – оксид меди (I).

Оксиды подразделяются на:

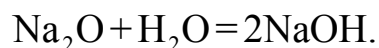
а) *несолеобразующие* – не образуют солей при взаимодействии с кислотами и основаниями (CO, NO,  $N_2O$ );

б) *солеобразующие*:

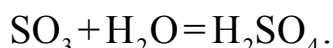


Эти оксиды, как правило, реагируют с водой, образуя гидраты оксидов (гидроксиды). Они классифицируются следующим образом:

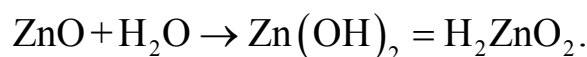
1. *Основные оксиды* – их гидраты – основания:



2. *Кислотные оксиды* – их гидраты – кислоты:



3. *Амфотерные оксиды* – это оксиды, которые проявляют как основные, так и кислотные свойства – им соответствуют амфотерные гидроксиды (Be, Zn, Al, Sn, Pb):



Свойства оксидов представлены в табл. 1.1

Таблица 1.1

**Свойства оксидов**

Взаимодействие оксидов	Оксиды		
	Основные: Na <sub>2</sub> O, CaO, MgO, CuO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO	Кислотные: SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CO <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> O, CrO <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Амфотерные: BeO, ZnO, PbO SnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
С водой	Реагируют только оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, образуя щелочи: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$	Образуют кислоты: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$	Не взаимодействуют
С кислотами или основаниями	Взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды: $\text{CaO} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды: $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Взаимодействуют с кислотами как основные оксиды: $\text{BeO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Be}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . И с основаниями – как кислотные оксиды: $\text{BeO} + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{BeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Между собой	При взаимодействии основного и кислотного оксидов образуется соль: $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4$		

Одним из способов получения оксидов является взаимодействие простых веществ с кислородом:  $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$ ;  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ .

**Галогениды** – это соединения галогенов (фтор, хлор, бром и йод) с менее электроотрицательными элементами.

**Электроотрицательность (ЭО)** – это способность данного атома оттягивать на себя электроны от других атомов при образовании химических связей. Чем больше ЭО, тем больше эта способность.

NaF – фторид натрия; OF<sub>2</sub> – дифторид кислорода.

**Халькогениды** – это соединения элементов VI А группы (сера, селен и теллур) с менее электроотрицательными элементами.

$\text{CuS}$  – сульфид меди;  $\text{CS}_2$  – дисульфид углерода (сероуглерод).

**Нитриды** – это бинарные соединения азота с менее электроотрицательными элементами.

$\text{BN}$  – нитрид бора;  $\text{Na}_3\text{N}$  – нитрид натрия.

**Фосфиды** – ими являются бинарные соединения фосфора с менее электроотрицательными атомами.

$\text{Fe}_3\text{P}$  – фосфид железа;  $\text{K}_3\text{P}$  – фосфид калия.

**Карбиды** – к карбидам относятся соединения углерода с менее электроотрицательными элементами.

$\text{CaC}_2$  – дикарбид кальция;  $\text{SiC}$  – карбид кремния.

**Гидриды** – это соединения водорода с металлами и неметаллами, менее электроотрицательными, чем водород.

$\text{CaH}_2$  – гидрид кальция;  $\text{FeH}_2$  – дигидрид железа;  $\text{AsH}_3$  – гидрид мышьяка.

**Основания** – это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и одной или нескольких гидроксильных групп ( $\text{OH}^-$ ).  
Общая формула основания:

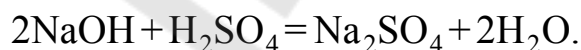


где  $y$  – число гидроксильных групп, равное валентности металла  $\text{Me}$ .

Например:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Основания взаимодействуют:

1. С кислотами с образованием соли и воды:



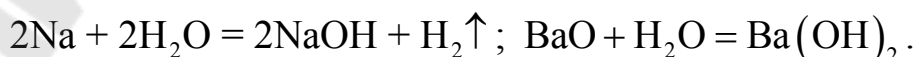
2. С кислотными и амфотерными оксидами с образованием соли и воды:



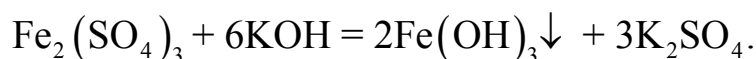
3. С солями с образованием новой соли и нового основания:



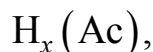
Растворимые в воде основания (щелочи) (рис. П.1.1 приложения) получают взаимодействием активных металлов или их оксидов с водой:



Нерастворимые в воде основания получают реакцией обмена:



**Кислоты** – это сложные вещества, содержащие атомы водорода, которые могут замещаться атомами металла. Общая формула кислот:

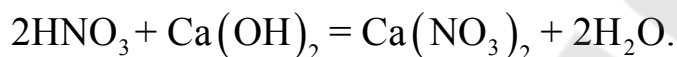


где As – кислотный остаток (от англ. acid – кислота);  $x$  – число атомов водорода, равное валентности кислотного остатка.

Например: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и др.

Кислоты взаимодействуют:

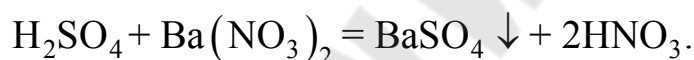
1. С основаниями с образованием соли и воды:



2. С основными и амфотерными оксидами с образованием соли и воды:



3. С солями с образованием новой соли и новой кислоты:



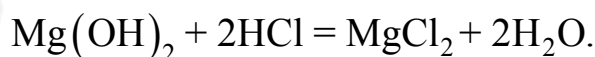
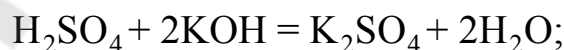
Одним из способов получения кислот является взаимодействие кислотного оксида с водой:



**Соли** – это продукты замещения атомов водорода в молекулах кислот атомами металла, или это продукты замещения гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками.

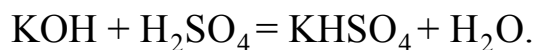
Например: NaCl, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и др.

**Средние соли** (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) – это продукты полного замещения водорода в кислоте на металл или гидроксогрупп в основании на кислотный остаток:



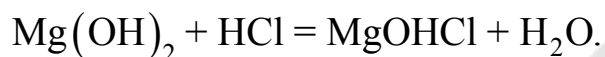
Молекулы средних солей содержат только катионы металла и анионы кислотного остатка: NaCl, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

**Кислые соли** (Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) – это продукты неполного замещения водорода в кислоте на металл:



В молекулах кислых солей содержатся атомы водорода:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Al}(\text{HCO}_3)_3$ . В название кислой соли добавляется приставка «гидро»:  $\text{NaHCO}_3$  – гидрокарбонат натрия;  $\text{FeH}_2\text{PO}_4$  – дигидрофосфат железа (III). Кислые соли образуют только многоосновные кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ).

**Основные соли** ( $\text{CuOHNO}_3$ ,  $\text{FeOHCl}_2$ ) – это продукты неполного замещения гидроксогрупп в основании на кислотный остаток:



Основные соли образуют только многокислотные основания:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . В молекулах основных солей содержатся гидроксогруппы:  $\text{CuOHCl}$ ;  $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3$ . В названии основных солей присутствует приставка «гидроксо»:  $\text{AlOHSO}_4$  – гидроксосульфат алюминия;  $\text{CuOHCl}$  – гидроксохлорид меди.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить классы неорганических соединений, научиться составлять уравнения реакций.

### Опыт № 1

#### *Получение основного, кислотного оксида, кислоты*

В сухую пробирку насыпать немного гидрокарбоната меди, закрыть ее газоотводной трубкой. Во вторую пробирку налить дистиллированной воды и 2–4 капли нейтрального раствора лакмуса. Газоотводную трубку опустить в воду. Осторожно нагревать пробирку до появления черного осадка основного оксида. Наблюдать изменение окраски лакмуса вследствие взаимодействия кислотного оксида с водой с образованием кислоты. Составить уравнения реакций разложения основной соли, образования кислоты.

Осадок в пробирке оставить для следующего опыта.

### Опыт № 2

#### *Получение средней соли*

К полученному осадку в пробирке прибавить 2н раствор серной кислоты до растворения осадка. Наблюдать появление характерного для данной соли окрашивания. Составить уравнение реакции.



### **Опыт № 3**

#### ***Взаимодействие основного оксида с водой***

Небольшое количество оксида магния взбалтывают в пробирке с водой. Прибавляют в жидкость спиртовой раствор фенолфталеина. Наблюдать изменение окраски индикатора, написать уравнение реакции.

### **Опыт № 4**

#### ***Получение гидроксидов кобальта и хрома***

В одну пробирку прилить 5–10 капель 2н раствора хлорида кобальта (II), в другую – столько же 2н раствора сульфата хрома. В обе пробирки добавить равное количество раствора щелочи. Наблюдать появление осадков и отметить их цвет. Написать уравнения реакций. Осадки оставить для опыта 5.

### **Опыт № 5**

#### ***Изучение свойств основного и амфотерного гидроксидов***

Полученные в опыте 4 осадки разделить на 2 части. К одной из них добавить раствор HCl, к другой – раствор щелочи NaOH (избыток). В каких случаях растворился осадок? Написать уравнения реакций.

### **Опыт № 6**

#### ***Взаимодействие солей с металлами***

Опустить в раствор сульфата меди железный гвоздь и наблюдать на нем появление налета. Написать уравнение реакции.

### **Опыт № 7**

#### ***Взаимодействие кислоты с солью***

К раствору нитрата серебра добавить раствор соляной кислоты. Наблюдать появление осадка. Написать уравнение реакции.

### **Опыт № 8**

#### ***Взаимодействие кислоты со щелочью (реакция нейтрализации)***

В фарфоровую чашку налить 1 мл 2н раствора гидроксида натрия и 1–2 капли фенолфталеина и прибавлять по каплям 2н раствор соляной кислоты до исчезновения малиновой окраски. Написать уравнение реакции.

## Опыт № 9

### *Получение кислой соли*

В пробирку, снабженную газоотводной трубкой, поместить карбонат кальция и прилить 2н раствор соляной кислоты. Выделившийся газ пропускать через раствор гидроксида кальция. Наблюдать образование осадка нормальной соли и дальнейшее растворение осадка вследствие образования кислой соли. Составить уравнение реакции.

## Опыт № 10

### *Образование основной соли*

К 2н раствору сульфата меди по каплям прибавлять 10%-й раствор аммиака до образования осадка основной соли. Составить уравнение реакции.

## Контрольные вопросы

1. Что такое простые и сложные вещества? Почему число простых веществ больше числа химических элементов?
2. Назовите важнейшие классы сложных неорганических веществ. Приведите примеры каждого класса.
3. Что такое оксиды? Как они называются? Приведите примеры.
4. Что такое солеобразующие и несолеобразующие оксиды? Приведите примеры.
5. На какие типы делятся солеобразующие оксиды? Приведите примеры.
6. Что такое основания? На какие типы они делятся? Приведите примеры и назовите каждое соединение.
7. Что определяет кислотность основания? Что называется щелочами?
8. Что такое кислоты? Классификация кислот. Как строятся названия кислот?
9. Что такое кислотный остаток? Чем определяется его валентность?
10. Что такое основность кислоты? Как она определяется?
11. Что такое соли? На какие типы они делятся?
12. Какие соли относят к средним, кислым, основным? Приведите примеры каждого типа солей и назовите их.

## Лабораторная работа № 2

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

### Теоретическая часть

**Эквивалентом** называется количество вещества (в молях), которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает 1 моль атомов водорода в химических реакциях.

Например, эквиваленты хлора в соляной кислоте  $\text{HCl}$ , кислорода в воде  $\text{H}_2\text{O}$  и азота в аммиаке  $\text{NH}_3$ , соответственно, равны 1 молю, 0,5 моля и  $1/3$  моля, так как на 1 моль атомов водорода в этих соединениях приходится 1 моль атомов хлора,  $1/2$  моля атомов кислорода и  $1/3$  моля атомов азота.

**Эквивалентной массой**  $m_{\text{Э}}$  называется масса 1 эквивалента, выраженная в г/моль или кг/моль. Так, эквивалентная масса водорода  $m_{\text{Э}(\text{H})} = m_{\text{Э}(\text{H}_2)} = 1$  г/моль,  $m_{\text{Э}(\text{O})} = m_{\text{Э}(\text{O}_2)} = 8$  г/моль. Эквивалентные массы элементов определяют, исходя из молярных масс атомов:

$$m_{\text{Э хлора в HCl}} = 35,5 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{Э кислорода в H}_2\text{O}} = 16/2 = 8 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{Э азота в NH}_3} = 14/3 = 4,67 \text{ г/моль}.$$

Между эквивалентной массой элемента  $m_{\text{Э}}$ , молярной массой его атомов  $M$  и валентностью  $B$  существует зависимость:

$$m_{\text{Э}} = M/B, \quad (2.1)$$

из которой следует, что элемент, проявляющий в соединениях переменную валентность, имеет несколько значений эквивалентных масс.

Например, эквивалентные массы азота  $m_{\text{Э}(\text{N})}$  в  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  будут:

– в аммиаке  $m_{\text{Э}(\text{N})} = 14/3 = 4,67$  г/моль;

– в монооксиде азота  $m_{\text{Э}(\text{N})} = 14/2 = 7$  г/моль;

– в диоксиде азота  $m_{\text{Э}(\text{N})} = 14/4 = 3,5$  г/моль.

Понятие об эквивалентных массах распространяется и на химические соединения: оксиды, основания, кислоты и соли.

**Эквивалентная масса оксида** равна сумме эквивалентных масс элемента, образовавшего оксид, и кислорода.

Например, эквивалентная масса воды  $\text{H}_2\text{O}$  равна сумме эквивалентных масс водорода и кислорода:

$$m_{\text{Э}(\text{H}_2\text{O})} = m_{\text{Э}(\text{H})} + m_{\text{Э}(\text{O})} = 1 + 8 = 9 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{Э}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = m_{\text{Э}(\text{Al})} + m_{\text{Э}(\text{O})} = 27 / 3 + 8 = 17 \text{ г/моль}.$$

**Эквивалентную массу оксида** можно определить также по формуле

$$m_{\text{Э}} = \frac{M}{B \cdot K},$$

где  $M$  – молярная масса оксида;  $B$  – валентность элемента, образовавшего оксид;  $k$  – число атомов элемента, образовавшего оксид, например:

$$m_{\text{Э}(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{102}{3 \cdot 2} = 17 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{Э}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{18}{1 \cdot 2} = 9 \text{ г/моль}.$$

**Эквивалентную массу основания** находят делением его молярной массы на валентность металла, или, что то же самое, на кислотность основания, т. е. на число ионов  $\text{OH}^-$ :

$$m_{\text{Э} \text{ основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{кислотность основания}}.$$

Например, эквивалентная масса гидроксида калия равна его молярной массе:

$$m_{\text{Э}(\text{KOH})} = \frac{M_{\text{KOH}}}{1} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль}.$$

Эквивалентная масса гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  равна половине его молярной массы:

$$m_{\text{Э} \text{ Ca}(\text{OH})_2} = \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль}.$$

**Эквивалентную массу кислоты** определяют как частное от деления ее молярной массы на основность кислоты:

$$m_{\text{Э кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{ОСНОВНОСТЬ КИСЛОТЫ}}.$$

Под основностью кислоты понимают количество атомов водорода, замещающихся на металл в результате реакции. Поэтому эквивалентные массы одноосновных кислот (HCl, HBr, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH) равны их молярным массам. Например:

$$m_{\text{Э(HCl)}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентные массы двухосновных или трехосновных кислот равны, соответственно, 1/2 или 1/3 их молярных масс:

$$m_{\text{Э(H}_2\text{SO}_4)} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{Э(H}_3\text{PO}_4)} = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / 3 = 98 / 3 = 32,7 \text{ г/моль.}$$

**Эквивалентная масса соли** может быть вычислена как частное от деления ее молярной массы на произведение числа атомов металла и его валентности:

$$m_{\text{Э соли}} = \frac{M_{\text{соли}}}{\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}}.$$

Например, эквивалентная масса сульфата алюминия:

$$m_{\text{ЭAl}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль.}$$

Все расчеты, связанные с определением эквивалентных масс элементов, проводят на основании **закона эквивалентов**, согласно которому **элементы соединяются друг с другом и замещают один другого в соединениях в количествах, пропорциональных их эквивалентным массам.**

Математическое выражение закона эквивалентов следующее:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{m_{\text{Э1}}}{m_{\text{Э2}}}, \quad (2.2)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы реагирующих веществ, г;  $m_{\text{Э1}}$  и  $m_{\text{Э2}}$  – их эквивалентные массы, г/моль.

Согласно закону эквивалентов, элементы взаимодействуют друг с другом равным числом эквивалентных масс.

Рассмотрим некоторые методы экспериментального определения эквивалентных масс.

## 1. Метод прямого определения

Эквивалентная масса определяется из данных прямого синтеза водородного или кислородного соединений данного элемента. При этом используются значения эквивалентных масс водорода ( $m_{\text{Э}(\text{H})} = 1$  г/моль) и кислорода ( $m_{\text{Э}(\text{O})} = 8$  г/моль).

**Пример.** При окислении 0,253 г магния получено 0,420 г его оксида. Чему равна эквивалентная масса магния?

### *Решение*

Масса поглощенного кислорода в соответствии с законом сохранения массы равна:

$$m_{\text{O}_2} = m_{\text{MgO}} - m_{\text{Mg}} = 0,420 - 0,253 = 0,167 \text{ г.}$$

По закону эквивалентов вычисляем эквивалентную массу магния:

$$\frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{O}_2}} = \frac{m_{\text{Э}(\text{Mg})}}{m_{\text{Э}(\text{O}_2)}};$$
$$m_{\text{Э}(\text{Mg})} = \frac{m_{\text{Mg}} \cdot m_{\text{Э}(\text{O}_2)}}{m_{(\text{O}_2)}} = \frac{0,253 \cdot 8,00}{0,167} = 12,12 \text{ г/моль.}$$

## 2. Аналитический метод

Производится точный анализ соединения данного элемента с любым другим, эквивалентная масса которого известна, и по составу соединения вычисляется его эквивалентная масса.

**Пример.** Анализом хлорида серебра установлено, что он содержит 75,26 % серебра. Определить эквивалентную массу хлора, если известно, что эквивалентная масса серебра равна 107,87 г/моль.

### *Решение*

Рассчитываем процентное содержание хлора:

$$\% \text{Cl} = (100 - 75,26) = 24,74 \%$$

Затем по закону эквивалентов находим эквивалентную массу Cl:

$$\frac{\% \text{ Ag}}{\% \text{ Cl}} = \frac{m_{\text{Э}}(\text{Ag})}{m_{\text{Э}}(\text{Cl})};$$

$$m_{\text{Э}}(\text{Cl}) = \frac{\% \text{ Cl} \cdot m_{\text{Э}}(\text{Ag})}{\% \text{ Ag}} = \frac{24,74 \cdot 107,87}{75,25} = 35,5 \text{ г/моль.}$$

### 3. Электрохимический метод

Определяется масса вещества, осаждающегося на электроде при электролизе соли. Эквивалентную массу рассчитывают исходя из следствия закона Фарадея: при прохождении через раствор электролита 96500 кулонов электричества на электродах выделяется одна эквивалентная масса вещества.

**Пример.** При пропускании электрического тока силой 2 А в течение 2412 с через раствор нитрата серебра на катоде выделилось 5,4 г серебра. Чему равна эквивалентная масса серебра?

#### *Решение*

Известно, что при прохождении  $(2 \text{ А} \cdot 2412 \text{ с}) = 4824 \text{ Кл}$  электричества выделяется 5,4 г серебра, поэтому:

$$4824 \text{ Кл} - 5,4 \text{ г};$$

$$96500 \text{ Кл} - x \text{ г};$$

$$x = \frac{96500 \cdot 5,4}{4824} = 108 \text{ г},$$

т. е. эквивалентная масса серебра равна 108 г/моль.

### 4. Метод вытеснения водорода

Этот метод используют для определения эквивалентных масс металлов, которые способны вытеснить водород из разбавленных кислот и щелочей. Эквивалентная масса определяется из отношения массы данного элемента к массе или чаще всего к объему вытесненного водорода. При этом целесообразно пользоваться значением эквивалентного объема водорода.

**Эквивалентным объемом**  $V_{\text{Э}}$  называется объем, занимаемый при данных условиях одной эквивалентной массой газообразного вещества.

Поскольку моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) занимает объем 22,4 л (следствие из закона Авогадро), эквивалентный объем водорода можно найти из пропорции:

$$M - V_{\text{М}};$$

$$m_{\text{Э}} - V_{\text{Э}};$$

$$2 \text{ г } \text{H}_2 \text{ (1 моль)} - 22,4 \text{ л};$$

$$1 \text{ г } \text{H}_2 \text{ (1 экв. масса)} - x \text{ л};$$

$$x = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л/моль.}$$

Аналогично находят эквивалентный объем кислорода:

$$32 \text{ г } \text{O}_2 \text{ (1 моль)} - 22,4 \text{ л};$$

$$8 \text{ г } \text{O}_2 \text{ (1 экв. масса)} - x \text{ л};$$

$$x = \frac{8 \cdot 22,4}{32} = 5,6 \text{ л/моль.}$$

**Пример.** При взаимодействии 0,0936 г двухвалентного металла с соляной кислотой выделилось 37,3 мл водорода, измеренного при н. у. Чему равна эквивалентная масса металла? Что это за металл?

### **Решение**

Для реакции взаимодействия металла с разбавленной соляной кислотой по уравнению  $\text{Me} + 2\text{HCl} = \text{MeCl}_2 + \text{H}_2$ , математическое выражение закона эквивалентов запишется:

$$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{m_{\text{Э}(\text{Me})}}{m_{\text{Э}(\text{H}_2)}}, \text{ или } \frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Э}(\text{Me})}} = \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{Э}(\text{H}_2)}}.$$

Так как количество водорода удобнее измерять в объемных единицах, а объем газа при постоянных температуре и давлении прямо пропорционален его массе, отношение  $m_{\text{H}_2} / m_{\text{Э}(\text{H}_2)}$  можно заменить равным ему отношением  $V_{\text{O}(\text{H}_2)} / V_{\text{Э}(\text{H}_2)}$ . В результате получим выражение



$$\frac{m_{Me}}{m_{\text{Э}(Me)}} = \frac{V_{\text{O}(\text{H}_2)}}{V_{\text{Э}(\text{H}_2)}}, \quad (2.3)$$

где  $V_{\text{O}(\text{H}_2)}$  – объем вытесненного водорода;  $V_{\text{Э}(\text{H}_2)}$  – эквивалентный объем водорода, измеренные при нормальных условиях, т. е. при  $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T = 273 \text{ K}$ ) и  $P = 760 \text{ мм рт. ст.}$  (1 атм или 101325 Па). Откуда

$$m_{\text{Э}(Me)} = \frac{m_{Me} \cdot 11200}{V_{\text{O}(\text{H}_2)}} = \frac{0,0936 \cdot 11200}{37,3} = 28 \text{ г/моль.}$$

Из уравнения  $m_{\text{Э}} = M/B$  находим молярную массу атомов металла  $M$ :

$$M = m_{\text{Э}(Me)} \cdot B = 28 \cdot 2 = 56 \text{ г/моль.}$$

По таблице Д. И. Менделеева определяем, что этот металл – Fe.

### Экспериментальная часть

**Цель работы:** пользуясь методом вытеснения водорода, определить эквивалентную массу металла, рассчитать молярную массу его атомов и установить, какой это металл.

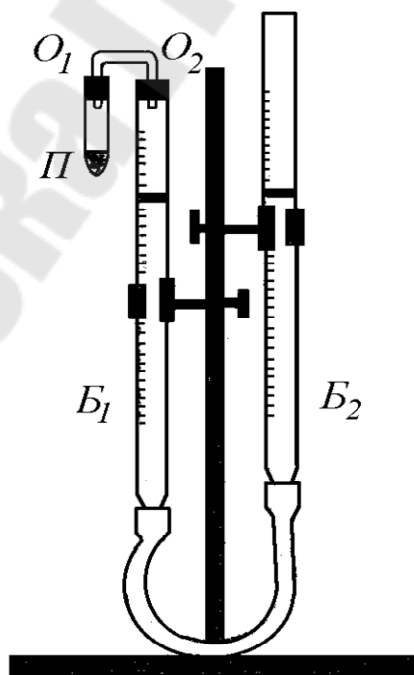


Рис. 2.1. Прибор для определения эквивалентной массы металла

Прибор для определения эквивалентной массы металла (рис. 2.1) состоит из двух сообщающихся бюреток  $B_1$  и  $B_2$ , наполовину заполненных водой. К одной из бюреток присоединена пробирка П. Прежде чем приступить к эксперименту, убедитесь в герметичности прибора. Для этого, проверив, плотно ли закрыты отверстия  $O_1$  и  $O_2$ , поднимите или опустите бюретку  $B_2$  на 10–20 см и, закрепив ее в таком положении, наблюдайте в течение 2–3 мин за уровнем воды в бюретке  $B_1$ . Вначале уровень воды в бюретке несколько понизится (или повысится), а затем, если прибор герметичен, останется без изменения.

### Проведение эксперимента

В пробирку П налейте с помощью стаканчика 5–6 мл 10%-го раствора соляной кислоты. Получите у преподавателя навеску металла, взвешенную на аналитических весах и помещенную в пакетик из папиросной бумаги. Запишите массу металла в табл. 2.1. Пакетик откройте с одной стороны, смочите его водой, приложите к внутренней части пробирки и продвиньте при помощи стеклянной палочки как можно ближе к поверхности кислоты (расстояние от нижней части пакетика до поверхности кислоты  $\sim 1$  см).

Пробирку установите на место и вновь проверьте герметичность прибора. Закрепите бюретки таким образом, чтобы уровень воды в них был точно на одной линии. Отметьте и запишите в табл. 2.1 положение воды (по нижней части мениска) в бюретке  $B_1$ . Немного приподняв нижнюю часть пробирки, приведите в соприкосновение металл с кислотой. Наблюдайте выделение водорода и вытеснение воды из бюретки  $B_1$  в бюретку  $B_2$ . Когда весь металл прореагирует, дайте пробирке остыть (3–5 мин) и вновь приведите воду в бюретках  $B_1$  и  $B_2$  к одному уровню, т. е. создайте в бюретке  $B_1$  давление, равное атмосферному. Точно отметьте и запишите в таблицу положение мениска воды в бюретке  $B_1$  после опыта. Разность уровней воды в бюретке  $B_1$  до и после реакции металла с соляной кислотой равна объему выделившегося водорода. Занесите в таблицу показания барометра и термометра. Приведите с помощью уравнения Клапейрона объем вытесненного водорода к нормальным условиям:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0}. \quad (2.4)$$

При этом необходимо учесть, что водород, собранный над водой, содержит водяной пар, и общее давление газа, равное атмосферному, складывается из парциальных давлений водорода и водяного пара, т. е.

$$P_{\text{атм}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ откуда } P_{\text{H}_2} = P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $P_{\text{H}_2}$  – парциальное давление водорода, собранного над водой, мм рт. ст.;  $P_{\text{атм}}$  – атмосферное давление, мм рт. ст.;  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм рт. ст. (см. табл. П.1.1 приложения).

Объем водорода, приведенный к нормальным условиям, будет равен:

$$V_{\text{O(H}_2)} = \frac{V(P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}})T_0}{TP_0}, \quad (2.5)$$

или после подстановки в уравнение известных постоянных величин:

$$V_{\text{O(H}_2)} = \frac{V(P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}})273}{(273 + t)760}, \quad (2.6)$$

где  $V$  – объем выделившегося водорода при условиях опыта, мл;  
 $t$  – температура опыта, °С.

Эквивалентную массу металла определите по формуле

$$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Э(Me)}}} = \frac{V_{\text{O(H}_2)}}{V_{\text{Э(H}_2)}}; \quad m_{\text{Э(Me)}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot 11200}{V_{\text{O(H}_2)}}.$$

Зная валентность металла (сообщается преподавателем), найдите приближенное значение молярной массы атомов металла  $M$  и определите, что это за металл. Затем, воспользовавшись уравнением (2.1), рассчитайте теоретическое значение эквивалентной массы металла. Вычислите абсолютную  $\Delta$  и относительную  $\delta$  ошибки опыта:

$$\Delta = \pm(m_{\text{Э теор}} - m_{\text{Э эксп}}); \quad \delta = \pm \frac{(m_{\text{Э теор}} - m_{\text{Э эксп}})}{m_{\text{Э теор}}} 100 \%$$

Результаты измерений занесите в табл. 2.1.

## Результаты измерений

Навеска металла, г		
Температура, °С		
Атмосферное давление, мм рт. ст.		
Давление насыщенного водяного пара при $t$ опыта, мм рт. ст.		
Парциальное давление водорода, мм рт. ст.		
Положение мениска воды	До реакции	
в бюретке Б1, мл	После реакции	
Объем вытесненного водорода при условиях опыта, мл		
Объем водорода, приведенного к нормальным условиям, мл		
Эквивалентная масса металла (экспериментальное значение), г/моль		
Валентность металла		
Название металла		
Эквивалентная масса металла (теоретическое значение), г/моль		
Ошибка опыта	Абсолютная, г/моль	
	Относительная, %	

## Контрольные вопросы

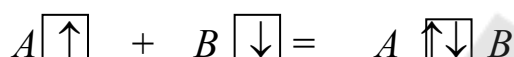
1. Что называется химическим эквивалентом элемента?
2. Что такое эквивалентная масса?
3. Чему равны эквивалентные массы элемента, оксида, основания, кислоты, соли? Рассчитать эквивалентные массы: Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.
4. Чему равен эквивалентный объем водорода, кислорода, хлора при нормальных условиях?
5. Как привести объем газа к нормальным условиям?
6. Сформулируйте закон эквивалентов.
7. Запишите математическое выражение закона эквивалентов и преобразуйте его для случая взаимодействия металла с кислотой.

### Лабораторная работа № 3

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

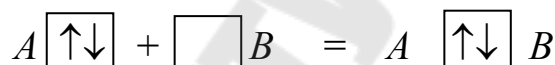
### Теоретическая часть

Как известно, ковалентная химическая связь между атомами образуется за счет неспаренных электронов с антипараллельными спинами каждого атома, которые связываются в пару электронов, являющуюся общей для обоих атомов:



Механизм возникновения связи путем обобществления неспаренных электронов двух атомов получил название обменного механизма.

Однако возможен и другой механизм образования ковалентной связи – донорно-акцепторный. В этом случае химическая связь возникает за счет неподеленных электронных пар одного из атомов (донора) и свободных орбиталей другого (акцептора):

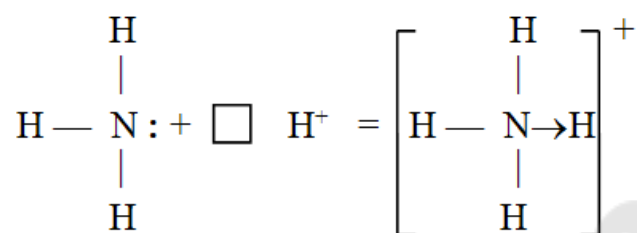


Рассмотрим образование химической связи по донорно-акцепторному механизму при взаимодействии молекулы аммиака с ионом водорода. Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне два спаренных и три неспаренных электрона:



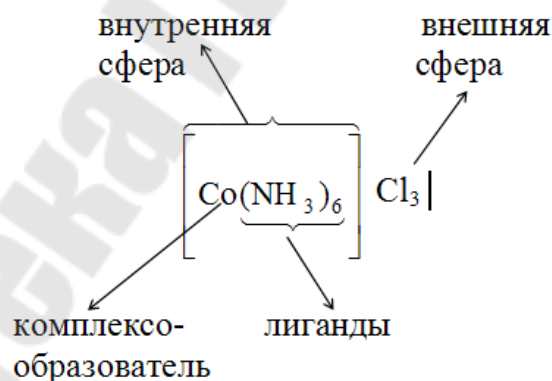
В молекуле аммиака неспаренные  $2p$ -электроны атома азота образуют три электронные пары с электронами атомов водорода. У атома азота остается неподеленная пара электронов  $2s^2$ , т. е. два электрона с антипараллельными спинами на одной атомной орбитали. Атомная орбиталь иона водорода не содержит электронов (вакантная орбиталь). При сближении молекулы аммиака и иона водорода происходит взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота и вакантной орбитали иона водорода. Неподеленная пара электронов становится общей для атомов азота и водорода, возникает химическая связь по донорно-акцепторному механизму. Атом азота молекулы аммиака является донором, а ион водорода – акцептором. Обозначив

неподеленную пару электронов двумя точками, вакантную орбиталь – квадратом, а связи – черточками, можно представить образование иона аммония следующей схемой:



Важно отметить, что связи Н–N, образованные по различным механизмам, никаких различий в свойствах (например, в энергии связи, дипольных моментах связи и т. д.) не имеют, т. е. независимо от механизма образования возникающие ковалентные связи равноценны.

Соединения, в которых действует одна или несколько донорно-акцепторных связей, называются **комплексными**. В комплексных соединениях различают внутреннюю и внешнюю сферы. Внутренняя сфера заключается в квадратные скобки и состоит из комплексообразователя и лигандов. **Комплексообразователь** – центральный атом или ион, являющийся акцептором электронов. **Лиганды** – это ионы или молекулы, связанные с комплексообразователем донорно-акцепторной связью и являющиеся донорами электронов:



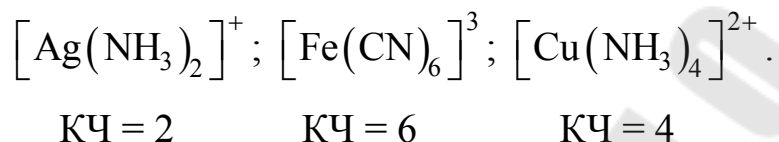
*Комплексообразователями могут быть:*

- 1) ионы металлов (*d*-элементы, имеющие большое число свободных орбиталей):  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и т. д.;
- 2) неметаллы в положительной степени окисления:  
 $+3$   $+4$   $+5$   
 $\text{B}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$  и др.;
- 3) нейтральные атомы *d*-металлов:  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mo}$  и др.

В качестве лигандов выступают:

- 1) отрицательные ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др.;
- 2) полярные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{PH}_3$  и др.

Количество лигандов, присоединенных к комплексообразователю, называется **координационным числом (КЧ)**. Это число может принимать значения от 1 до 12, но чаще **2, 4 и 6**, что соответствует наиболее устойчивым геометрически симметричным конфигурациям комплексов:



Значение координационного числа зависит от природы комплексообразователя и лигандов, а также от их размеров.

Комплексные соединения классифицируются по характеру электрического заряда комплексного иона:

- 1) катионные  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ ;
- 2) анионные;  $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$ ;  $\text{NH}_4[\text{BF}_4]$ ,
- 3) нейтральные  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .

**Электрический заряд комплексного иона  $W$**  равен сумме зарядов комплексообразователя и лигандов (заряды лигандов-нейтральных молекул равны нулю):

$$W = Z_{\text{к}} + \sum Z_{\text{л}},$$

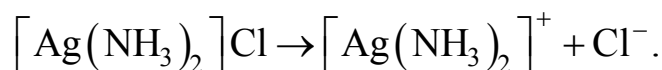
где  $Z_{\text{к}}$  – заряд комплексообразователя;  $Z_{\text{л}}$  – заряд лиганда.

Например, в комплексном ионе  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  заряд комплексообразователя  $\text{Fe}^{3+}$  – +3, а заряд лиганда  $\text{CN}^-$  – -1. Тогда заряд комплексного иона равен:

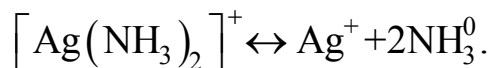
$$W = (+3) + 6(-1) = -3, \text{ т. е. } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}.$$

Комплексные соединения, содержащие во внешней сфере ионы того или иного знака, являются сильными электролитами и их растворы подчиняются тем же законам, что и растворы неорганических соединений. Они могут быть основаниями, кислотами и солями:  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  – кислота;  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – соль;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  – основание.

В водных растворах комплексные соединения диссоциируют на ионы внешней и внутренней сферы. Например:



Комплексные ионы, хотя и незначительно, могут диссоциировать на комплексообразователь и лиганды:



Процесс диссоциации подчиняется закону действующих масс и может быть охарактеризован константой диссоциации:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3^0]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

Эта константа фактически характеризует прочность комплексного иона и называется константой нестойкости ( $K_{\text{нест}}$ ). Чем больше  $K_{\text{нест}}$ , тем меньше прочность комплексного иона. Так, из двух комплексных ионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , имеющих константы нестойкости,  $K_{\text{нест}} = 2,1 \cdot 10^{-13}$  и  $K_{\text{нест}} = 7,2 \cdot 10^{-8}$ , соответственно, аммиачный комплекс меди более прочен.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** знакомство с классом комплексных соединений, их поведением в водных растворах и некоторыми характерными реакциями.

### Опыт № 1

#### *Соединения с комплексным катионом*

*А. Получение комплексного соединения меди с аммиаком.*

Поместите в пробирку 5–6 капель сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  и осторожно добавьте по каплям раствор аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  до выпадения голубого осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . К осадку прибавьте еще несколько капель раствора аммиака до полного его растворения вследствие образования комплексных катионов  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .



*Б. Получение комплексного соединения серебра с аммиаком.*

Поместите в пробирку 3–4 капли раствора хлорида натрия NaCl и добавьте по каплям раствор нитрата серебра AgNO<sub>3</sub> до выпадения осадка AgCl. Затем прибавьте к осадку несколько капель раствора аммиака до его полного растворения вследствие образования комплексных катионов  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

К опытам *А* и *Б* напишите уравнения реакций:

- 1) взаимодействия сульфата меди и раствора аммиака (2 уравнения);
- 2) взаимодействия хлорида натрия и нитрата серебра;
- 3) взаимодействия хлорида серебра и раствора аммиака;
- 4) электролитической диссоциации комплексных соединений и комплексных ионов. Выразите константы нестойкости комплексных ионов.

## **Опыт № 2**

### ***Соединения с комплексным анионом***

Поместите в пробирку 3–4 капли раствора нитрата висмута Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и прибавьте по каплям раствор йодида калия KI до выпадения осадка BiI<sub>3</sub>. К осадку прибавьте несколько капель раствора йодида калия до его полного растворения. Составьте уравнения реакций (два уравнения), зная, что состав образующегося комплексного соединения KI · BiI<sub>3</sub>.

## **Опыт № 3**

### ***Прочность комплексных ионов***

Возьмите две пробирки и налейте в одну 3–4 капли раствора хлорида железа FeCl<sub>3</sub>, в другую – столько же раствора K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Добавьте в каждую пробирку по 3–4 капли раствора роданида калия KSCN. Наблюдайте окрашивание раствора в красный цвет в первой пробирке, обусловленное образованием роданида железа Fe(SCN)<sub>3</sub>. Напишите уравнение реакции, протекающей в первой пробирке. Объясните отсутствие окрашивания во второй пробирке, сделав вывод о прочности комплексного иона.

## **Контрольные вопросы**

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Как классифицируются комплексные соединения?

3. Что называется комплексообразователем, а что – лигандами?

4. Что называется координационным числом? Какие значения оно имеет? Чему равно КЧ в соединениях:  $K[Pb(NH_3)Cl_5]$ ;  $Na_2[Fe(NO)(CN)_5]$ .

5. Чему равна величина и знак заряда комплексных ионов:  $[Hg(SCN)_4]^{+2}$ ,  $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^{+3}$ .

6. Какой комплексный ион прочнее:  $[Ag(CN)_2]^-$  или  $[Ag(NH_3)_2]^+$ , если константа нестойкости первого иона –  $1 \cdot 10^{-21}$ , а второго –  $7,2 \cdot 10^{-8}$ ?

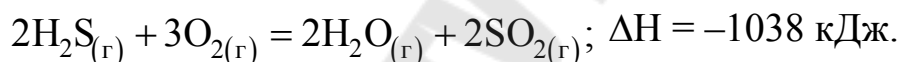
## Лабораторная работа № 4

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ГИДРАТАЦИИ СОЛИ

### Теоретическая часть

Химические процессы протекают обычно с выделением или поглощением энергии, формы проявления которой могут быть различны (теплота, электричество, свет и т. д.). Наиболее часто в химии приходится встречаться с процессами, сопровождающимися тепловыми явлениями. Изучением этих процессов занимается термехимия.

Чтобы отразить энергетические изменения, происходящие при химических реакциях, агрегатных и полиморфных превращениях веществ, процессах образования и разбавления растворов, пользуются термехимическими уравнениями, которые записывают как обычные уравнения, но с указанием величины и знака теплового эффекта реакции. Например, термехимическое уравнение реакции горения сероводорода имеет следующий вид:



Выделяющаяся энергия в количестве 1038 кДж является **тепловым эффектом реакции (ТЭР)** или изменением энтальпии (теплосодержания)  $\Delta H$ .

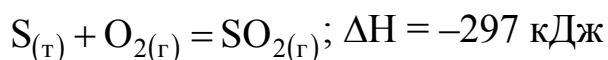
ТЭР называют количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в результате химической реакции. Обычно измеряют ТЭР при постоянном давлении. Тепловой эффект считается положительным, если теплота в реакции поглощается (эндотермическая реакция), так как это ведет к увеличению энтальпии (теплосодержания) системы ( $+\Delta H$ ). В экзотермических реакциях ТЭР отрицателен по причине того, что происходит уменьшение энтальпии системы ( $-\Delta H$ ).

Например, реакция разложения карбоната кальция:



сопровождается поглощением тепла, т. е. является эндотермической.

Реакция образования оксида серы (IV) из серы и кислорода:



– экзотермическая, т. е. сопровождается выделением тепла.

### ***Единицы измерения теплового эффекта реакции***

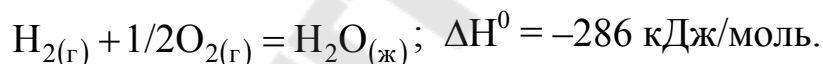
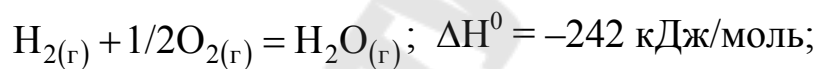
В термохимии тепловые эффекты обычно выражают в джоулях (Дж, кДж) или в калориях (кал, ккал), где 1 кал = 4,184 Дж.

Так как величина ТЭР зависит от давления и температуры, тепловые эффекты химических реакций относят к определенным стандартным условиям: давлению  $P$ , равному 1 атм (101325 Па), и температуре 25 °С (298 К).

Тепловой эффект, соответствующий образованию 1 моля сложного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при стандартных условиях, называется **стандартной энтальпией (теплотой) образования вещества** ( $\Delta H_{\text{обр}}^0$ ). Единицей измерения  $\Delta H_{\text{обр}}^0$  является кДж/моль.

Стандартные энтальпии (теплоты) образования простых веществ ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Са и т. д.) условно принимаются равными нулю. Стандартные энтальпии (теплоты) образования химических соединений приведены в справочной литературе.

### ***Примеры***



Из этих термохимических уравнений следует, что при образовании 1 моля воды в парообразном состоянии выделяется 242 кДж тепла, а при образовании 1 моля воды в жидком состоянии – 286 кДж тепла, т. е. стандартная энтальпия образования зависит от агрегатного состояния вещества. Поэтому в термохимических уравнениях у формулы каждого вещества указывается его физическое состояние: **газообразное** – (г); **жидкое** – (ж); **твердое** – (т); **кристаллическое** – (к); **раствор** – (р-р). Иногда требуется указать аллотропную модификацию, например,  $\text{C}_{(\text{графит})}$ ,  $\text{C}_{(\text{алмаз})}$ .

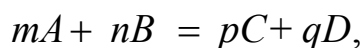
Все термохимические расчеты основаны на применении основного закона термохимии – **закона Гесса** (1836 г.): ***тепловой эффект химической реакции не зависит от способа ее проведения, а зависит лишь от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции.***

Из закона Гесса вытекают два следствия:

1) энтальпии образования химических соединений и энтальпии их разложения равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку (**закон Лавуазье–Лапласа**, 1783 г). Например, если при об-

разовании оксида серы (IV) из серы и кислорода выделяется 297 кДж/моль, то при разложении моля  $\text{SO}_2$  на серу и кислород поглотится такое же количество теплоты:  $\text{S}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = \text{SO}_{2(г)}$ ;  $\Delta H = -297$  кДж;

2) тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, т. е. для реакции:



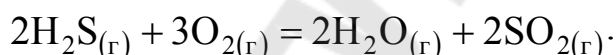
$\Delta H$  (ТЭР) можно рассчитать по формуле

$$\Delta H = (p\Delta H_C^0 + q\Delta H_D^0) - (m\Delta H_A^0 + n\Delta H_B^0),$$

где  $\Delta H^0$  – стандартные энтальпии образования веществ  $A, B, C, D, m, n, p, q$  – стехиометрические коэффициенты.

### Задача

Определить тепловой эффект реакции горения сероводорода:



### Решение

Для нахождения теплового эффекта данной реакции необходимо знать стандартные энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ. Их значения берутся из справочника:

$$\Delta H_{3/2\text{S}_{(г)}}^0 = -20 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{3/2\text{O}_{(г)}}^0 = -242 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{O}_2}^0 = 0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{\text{SO}_{2(г)}}^0 = -297 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект реакции равен:

$$\begin{aligned} \text{ТЭР}(\Delta H) &= \left( 2\Delta H_{3/2\text{O}_{(г)}}^0 + 2\Delta H_{\text{SO}_{2(г)}}^0 \right) - \left( 2\Delta H_{3/2\text{S}_{(г)}}^0 + 3\Delta H_{\text{O}_2}^0 \right) = \\ &= 2(-242) + 2(-297) - 2(-20) = -1038 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

т. е. реакция горения сероводорода является экзотермической.

**Растворение** – это сложный физико-химический процесс. При растворении твердого вещества происходит разрушение кристаллической решетки и распределение молекул (или ионов) растворенного вещества по всему объему раствора, что связано с определенной затратой энергии.

Поэтому физическая стадия растворения, если она только не сопровождается какими-либо другими явлениями, вызывает повышение энтальпии, т. е. является **эндотермическим процессом** ( $+\Delta H_1$ ).

Одновременно протекает химическая стадия растворения, которая вызывает **экзотермический эффект** ( $-\Delta H_2$ ), обусловленный взаимодействием частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Это явление получило название *сольватации* (или гидратации, если растворителем является вода).

Теплотой гидратации называется количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля кристаллогидрата, (например,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – пентагидрата сульфата меди).

Количество тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой при растворении 1 моля вещества в определенном количестве растворителя, называется **теплотой растворения**.

Общий тепловой эффект процесса растворения представляет собой алгебраическую сумму эффектов обоих процессов – собственно растворения и гидратации. Он зависит от соотношения ( $+\Delta H_1$ ) и ( $-\Delta H_2$ ) и может быть как положительным, так и отрицательным.

Теплоту гидратации соли можно вычислить, основываясь на законе Гесса, если произвести измерения теплоты растворения безводной соли (например, сульфата меди  $\text{CuSO}_4$ ) и ее кристаллогидрата ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

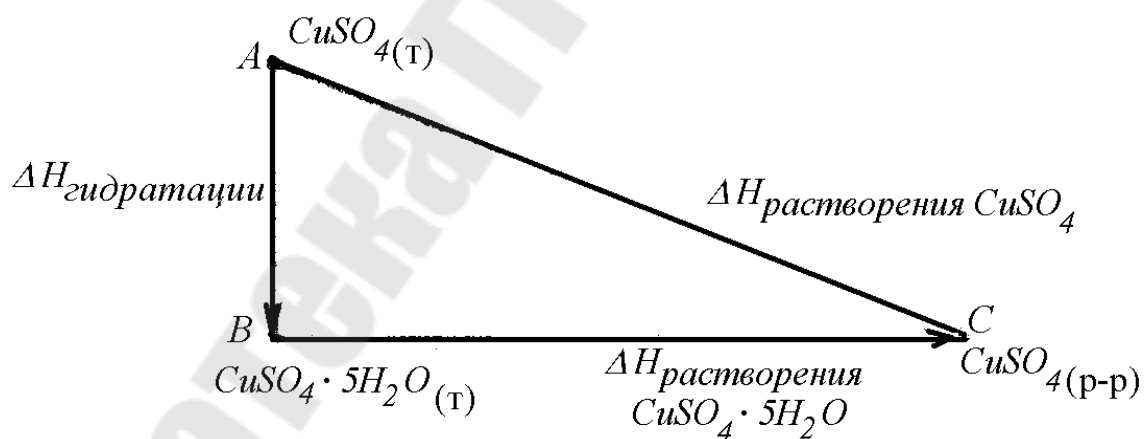


Рис. 4.1. Схема, иллюстрирующая закон Гесса на примере растворения безводного  $\text{CuSO}_4$

Для расчета теплоты гидратации можно использовать вспомогательную схему (рис. 4.1): изобразим переход  $\text{CuSO}_{4(\text{т})}$  в  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ , затем  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$  в  $\text{CuSO}_{4(\text{р-р})}$  в виде ломаной линии  $ABC$ , а непосредственный переход  $\text{CuSO}_{4(\text{т})}$  в раствор – в виде прямой линии  $AC$ .

Начальные и конечные состояния в обоих случаях одинаковы. Путь по линии  $ABC$  и по линии  $AC$  приводят к одному и тому же результату – к раствору  $\text{CuSO}_4$ , т. е. тепловые эффекты первого и второго пути в соответствии с законом Гесса должны быть равны:

$$\Delta Z_{\text{раств}} \text{CuSO}_4 = \Delta Z_{\text{гидр}} + \Delta Z_{\text{раств}} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O},$$

откуда искомая теплота гидратации будет:

$$\Delta Z_{\text{гидр}} = \Delta Z_{\text{раств}} \text{CuSO}_4 - \Delta Z_{\text{раств}} \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}. \quad (4.1)$$

Для определения теплоты растворения вещества нужно установить количество теплоты, поглощенной или выделенной при растворении определенной его навески, а затем пересчитать на один моль.

### Экспериментальная часть

**Цель работы:** измерить теплоты растворения безводного сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  и его кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и рассчитать по ним теплоту гидратации соли.

Для термохимических измерений пользуются упрощенным калориметром, схема которого представлена на рис. 1. Прибор состоит из наружного стакана  $1$  и двух сосудов  $2$  и  $3$ , между которыми находится воздушная прослойка, обеспечивающая теплоизоляцию внутреннего сосуда  $2$ , в котором проходит растворение. Внутренний сосуд калориметра  $2$  закрывается пробкой  $4$  с двумя отверстиями: в первое из них вставлен термометр  $5$ , во второе – проволочная мешалка  $6$ .

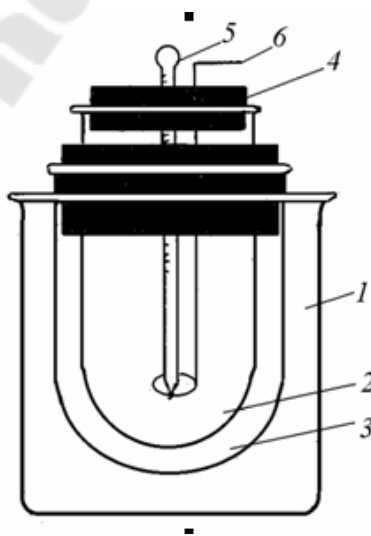


Рис. 4.2. Схема упрощенного калориметра

**Опыт № 1**  
**Определение теплоты растворения безводного**  
**сульфата меди  $\text{CuSO}_4$**

Во внутренний сосуд калориметра налейте 50 мл дистиллированной воды комнатной температуры, отмеренной цилиндром. Опустите в воду, не касаясь дна сосуда, термометр. На техно-химических весах взвесьте на листке пергаментной бумаги 2 г безводного сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  с точностью до 0,01 г (соль хранится в эксикаторе). Измерьте температуру воды в калориметре с точностью до 0,1 °С – начальную температуру опыта  $t_1$ . Открыв пробку 4 быстро и аккуратно высыпьте отвешенную соль и вновь закройте отверстие пробкой. Зафиксируйте показание термометра. Осторожно перемешивая раствор мешалкой, следите за изменением температуры в сосуде в течение 5 мин. Записывайте показания термометра первые 3 мин с интервалами 0,5 мин, а далее – через 1 мин. Результаты измерений запишите в табл. 1.

Таблица 4.1

**Форма записи результатов опыта**

Время от начала опыта, мин	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Температура, °С									

Определите по табл. 4.1 максимальную температуру раствора  $t_2$  и вычислите разность температур:  $\Delta t = t_1 - t_2$ .

Зная общую массу раствора, равную сумме масс соли  $m_{\text{соли}}$  и воды  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ , и приняв его удельную теплоемкость равной теплоемкости воды, т. е. 4,184 Дж/г · град (1 кал/г · град), а плотность – равной единице, определите количество теплоты, выделяющейся при растворении безводного сульфата меди в пересчете на 1 моль безводной соли:

$$\text{ДН} = \frac{(m_{\text{соли}} + m_{\text{H}_2\text{O}})\Delta t \cdot M \cdot 4,184}{m_{\text{соли}} \cdot 1000} \text{ кДж/моль}, \quad (4.2)$$

где  $m_{\text{соли}}$  – навеска соли, г;  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  – масса воды, г;  $\Delta t$  – разность температур в калориметре до и после растворения соли, °С;  $M$  – молярная масса взятой для анализа соли, г/моль.



**Опыт № 2**  
**Определение теплоты растворения кристаллогидрата**  
 **$CuSO_4 \cdot 5H_2O$**

Прежде чем приступить к опыту, рассчитайте, какие массы кристаллогидрата и воды необходимо взять, чтобы процентная концентрация раствора была такой же, что и в опыте № 1.

Например, если в опыте № 1 было взято 2 г безводного сульфата меди, определите, в какой массе кристаллогидрата будет содержаться 2 г безводной соли, пользуясь соотношениями молярных масс солей:

$$1 \text{ моль } CuSO_4 \cdot 5H_2O = 250 \text{ г};$$

$$1 \text{ моль } CuSO_4 = 160 \text{ г};$$

$$250 \text{ г } CuSO_4 \cdot 5H_2O - 160 \text{ г } CuSO_4;$$

$$x \text{ г } CuSO_4 \cdot 5H_2O - 2 \text{ г } CuSO_4;$$

$$x = \frac{250 \cdot 2}{160} \cong 3 \text{ г};$$

$$m_{H_2O} = 52 - 3 = 49 \text{ г}.$$

Налейте рассчитанный объем воды во внутренний сосуд калориметра 2. Кристаллогидрат тщательно разотрите в ступке в порошок и взвесьте на техно-химических весах с точностью до 0,01 г. Измерьте  $t_1$  (см. опыт № 1) и внесите навеску кристаллогидрата во внутренний сосуд калориметра. Перемешивая раствор мешалкой, следите за изменением температуры аналогично тому, как это делалось в опыте № 1. Результаты наблюдений занесите в табл. 5.2.

Таблица 5.2

**Форма записи результатов опыта**

Время от начала опыта, мин	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5
Температура, °С									

Найдите по таблице минимальную температуру раствора  $t_2$  и вычислите разность температур:  $\Delta t = t_1 - t_2$ . Рассчитайте теплоту растворения кристаллогидрата по формуле (5.2).

На основании результатов опытов 1 и 2 найдите теплоту гидратации по формуле (1).

## Контрольные вопросы

1. Что такое тепловой эффект реакции? В каких единицах он измеряется?
2. Как формулируются закон Гесса и его следствия?
3. Как можно рассчитать тепловой эффект химической реакции, если известны теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции?
4. Каковы основные процессы, происходящие при растворении твердого вещества в воде?
5. Что называется теплотой растворения?
6. Что такое теплота гидратации? Как она может быть рассчитана?

## Лабораторная работа № 5

# СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### Теоретическая часть

#### 1. Скорость химических реакций.

Раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций, называется химической кинетикой. В химической кинетике все реакции классифицируют по следующим признакам:

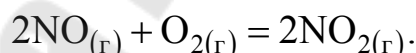
а) по типу механизма: необратимые, обратимые, последовательные (консекутивные), параллельные;

б) по условиям проведения: изотермические (при постоянной температуре), неизотермические (программно-регулируемые), адиабатические (тепло не отдается и не поглощается), неадиабатические, изохорные (при постоянном объеме), изобарные (при постоянном давлении);

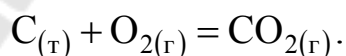
в) в зависимости от применения катализатора: каталитические, некаталитические;

г) по фазовому состоянию реагентов системы: гомогенные, гетерогенные.

Гомогенные реакции протекают во всем объеме, например, реакции между растворенными веществами или газами:



Гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела фаз:



**Фазой** называется часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачком. Системы, состоящие только из одной фазы, называются **гомогенными**, а содержащие две и более фаз – **гетерогенными**.

Скорость гомогенной химической реакции измеряется изменением концентрации вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции вещества в единицу времени. В химической кинетике концентрацию обычно выражают в моль/л, время – в минутах (реже – в секундах).

Различают *среднюю* и *истинную* скорость реакции. Если в момент времени  $\tau_1$  концентрация реагирующего вещества была  $c_1$ , а в последующий момент времени  $\tau_2$  оказалась равной  $c_2$ , то отношение

$$v_{\text{CP}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\Phi_2 - \Phi_1} = \pm \frac{Dc}{D\Phi}, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

выражает *среднюю* скорость реакции за время  $\Delta t$ . Скорость – величина положительная, поэтому перед дробью, выражающей уменьшение концентрации, ставят знак «минус».

*Истинная скорость* реакции в данный момент времени определяется как первая производная от концентрации по времени:

$$v = \pm dc / d\Phi$$

*Скорость гетерогенной реакции* измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени на единицу площади поверхности раздела фаз:

$$v = \pm \Delta c / S \Delta \Phi$$

где  $S$  – площадь поверхности раздела фаз,  $\text{м}^2$ .

Основными факторами, определяющими скорость химических реакций, являются:

- а) природа реагирующих веществ;
- б) концентрация;
- в) температура;
- г) давление (для реакций с участием газов);
- д) присутствие катализатора и др.

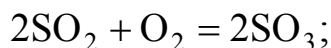
Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики – **законом действующих масс**: *скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, соответствующие их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Так, в реакции  $mA + nB \rightarrow pC$  уравнение для определения скорости реакции примет вид

$$v = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n,$$

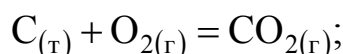
где  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости реакции** (численно равен скорости реакции при концентра-

ции каждого из реагирующих веществ 1 моль/л);  $k$  называют еще удельной скоростью. Например, для реакции:



$$v = k \cdot c_{\text{SO}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}, \text{ моль/л} \cdot \text{мин.}$$

Применяя закон действующих масс к гетерогенным химическим реакциям, необходимо иметь в виду, что концентрации веществ, находящихся в жидкой и твердой фазах, как правило, постоянны и включаются в константу скорости. Например, для реакции:



$$v = k \cdot c_{\text{O}_2} \cdot SD,$$

где  $D$  – коэффициент диффузии (учитывает скорость подвода кислорода в зону реакции);  $S$  – площадь поверхности раздела фаз.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется **приближенным правилом Вант-Гоффа**, в соответствии с которым **при повышении температуры на каждые 10 °C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза**. Математически эта зависимость выражается соотношением

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

где  $v_{t_2}$  и  $v_{t_1}$  – скорости реакции, соответственно, при конечной  $t_2$  и начальной  $t_1$  температурах;  $\gamma$  – температурный коэффициент реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 °C;

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t},$$

где  $k_t$  и  $k_{t+10}$  – константы скорости реакции, соответственно, при температуре  $t$  и  $t+10^\circ$ .

В химической практике удобнее пользоваться продолжительностью (временем) реакции  $\tau$ :

$$\frac{1}{\tau_{t_2}} = \frac{1}{\tau_{t_1}} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Константа скорости реакции определяется по уравнению Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{S_a}{R}},$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель (постоянная величина, учитывающая число соударений молекул);  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/моль · К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $e$  – основание натурального логарифма ( $e = 2,7$ );  $E_a$  – энергия активации, кДж/моль.

Энергия активации  $E_a$  равна той минимальной энергии, которую необходимо сообщить молекулам реагирующих веществ, чтобы они при столкновении могли вступить в химическое взаимодействие, возможное лишь в том случае, если будут преодолены силы отталкивания электронных оболочек молекул. Если  $E_a < 40$  кДж/моль, то реакции относятся к категории быстрых, протекающих практически мгновенно (например, ионные реакции). Если  $E_a > 120$  кДж/моль, то реакции называются медленными, заметить их протекание чрезвычайно затруднительно. При  $E_a = 40 - 120$  кДж/моль скорость реакций измерима.

Энтропия активации  $S_a$  учитывает вероятность благоприятной ориентации соударяющихся молекул, т. е. вероятность их столкновения с активными участками.

Одним из наиболее распространенных в химической практике способов изменения скорости химических реакций является катализ.

**Катализом** называется явление изменения скорости реакции в присутствии катализатора.

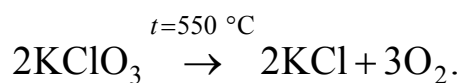
**Катализаторы** – это вещества, которые изменяют скорость химического процесса, оставаясь к концу реакции неизменными по химическому составу и количеству. Катализаторы, увеличивающие скорость реакции, называются положительными, а уменьшающие – отрицательными (ингибиторами). Сущность действия положительного катализатора на скорость химического процесса заключается в изменении механизма реакции и уменьшении энергии активации.

Катализ может быть гомогенным (реагенты и катализатор находятся в одной фазе) и гетерогенным (катализатор и реагенты находятся в разных фазах).

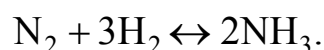
## *2. Химическое равновесие.*

Многие химические реакции протекают до конца, т. е. исходные вещества целиком превращаются в конечные продукты.

Например, хлорат калия (бертоллетова соль) при нагревании разлагается с образованием следующих продуктов:



В то же время обратное получение хлората калия из хлорида калия и кислорода в указанных условиях невозможно. Подобные реакции называются **необратимыми**. Однако существуют реакции, которые при определенных условиях одновременно протекают в двух противоположных направлениях. Такие реакции называются **обратимыми**. Например:



В обратимых реакциях одновременно с уменьшением скорости прямой реакции растет скорость обратной (вследствие накопления продуктов реакции). Когда обе скорости становятся одинаковыми ( $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ ), устанавливается подвижное *химическое равновесие*. *Химическое равновесие* – равновесие динамическое: в данных условиях непрерывно протекают две противоположно направленные реакции, концентрации же реагирующих веществ остаются неизменными. Например, в обратимой химической реакции:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  – скорости прямой  $v_1$  и обратной  $v_2$  реакций равны:

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2];$$

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2.$$

При равновесии:

$$v_1 = v_2,$$

т. е.

$$k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2,$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]},$$

где [ ] – обозначена равновесная концентрация вещества.

Поскольку  $k_1$  и  $k_2$  при данной температуре постоянны, то будет постоянным и их отношение. Обозначив его через  $K_p$ , получим:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}.$$

Постоянная  $K_p$  называется **константой химического равновесия**, которая зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации и присутствия катализатора. Состояние химического равновесия существует при строго определенных условиях (концентрации, температуре, давлении). При изменении одного из этих условий равновесие нарушается.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации, температуры или давления определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, подействовать извне (т. е. изменить температуру, концентрацию или давление), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет произведенное воздействие.*

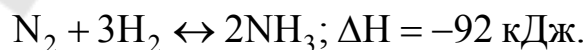
*В соответствии с принципом Ле Шателье:*

а) при увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции;

б) при повышении давления (для газов и паров) равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением давления системы (в сторону образования меньшего числа молекул газообразных веществ) и, наоборот;

в) при повышении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермического процесса ( $\Delta H > 0$ ), а понижение температуры вызовет смещение равновесия в сторону экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ).

Например:



Эта реакция – экзотермическая (протекает с выделением тепла).

При увеличении в системе концентрации водорода или азота (или обоих газов одновременно) равновесие смещается вправо, так как эта реакция уменьшает концентрацию исходных веществ (т. е. противодействует произведенному воздействию на систему). При уменьшении концентрации исходных веществ равновесие смещается влево (в сторону образования водорода и азота).



При повышении температуры равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла (эндотермической), т. е. влево, а при понижении температуры – вправо.

При повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, протекающей с понижением давления (с уменьшением числа молекул газообразных веществ), т. е. вправо, и наоборот.

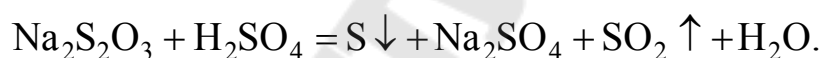
## Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить влияние различных факторов на скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций и химическое равновесие.

### Опыт № 1

#### *Качественное ознакомление с ходом реакции*

В пробирку налейте 2–3 мл 0,1н раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и прибавьте 1 мл 0,1н раствора серной кислоты. Наблюдайте помутнение раствора, которое вызвано выделением свободной серы в результате взаимодействия тиосульфата натрия и серной кислоты:



Время, которое проходит от начала реакции до заметного помутнения раствора, зависит от скорости реакции.

### Опыт № 2

#### *Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ*

В три пробирки налейте 0,1н раствор  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : в первую – 1 мл; во вторую – 2 мл; в третью – 3 мл. Затем в первую пробирку добавьте 2 мл дистиллированной воды, во вторую – 1 мл. В третью пробирку воду не добавлять. В три другие чистые пробирки налейте по 2 мл 0,1н раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После этого в каждую из пробирок с  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  прибавьте содержимое пробирки с отмеренным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , быстро перемешайте стеклянной палочкой и точно отметьте время (в секундах) от начала реакции (сливания растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) до появления легкого помутнения раствора.

Данные опыта внесите в табл. 5.1.

Форма записи результатов эксперимента

Номер пробирки	Объем, мл			Относительная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время появления помутнения $\tau$ , с	Относительная скорость реакции $\nu = \frac{1}{\tau}$ , $\text{с}^{-1}$
	0,1н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	0,1н $\text{H}_2\text{SO}_4$			
	<i>a</i>	<i>b</i>		$\frac{a}{a+b}$		
1	1	2	2			
2	2	1	2			
3	3	0	2			

Постройте график, откладывая на оси абсцисс относительные концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а на оси ординат – относительные скорости ( $\nu = 1/\tau$ ). Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ.

### Опыт № 3

#### *Влияние температуры на скорость химической реакции*

Налейте в три пробирки по 2 мл 0,1н раствора тиосульфата натрия, в три другие пробирки – по 2 мл 0,1н серной кислоты. Разделите пробирки на три пары – по пробирке с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в каждой паре.

Отметьте температуру воздуха в лаборатории, слейте содержимое пробирок первой пары и запишите, через сколько секунд появилось помутнение раствора.

Вторую пару пробирок поместите в химический стакан с водой, предварительно нагретой до температуры на  $10\text{ }^\circ\text{C}$  выше комнатной (контроль температуры воды в стакане – термометром, опущенным в воду). Дайте постоять пробиркам в нагретой воде в течение 3 мин, затем слейте растворы и отметьте время появления помутнения.

Проделайте аналогичный опыт с третьей парой пробирок при температуре, на  $20\text{ }^\circ\text{C}$  превышающей комнатную.

Результаты измерений запишите в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Номер пробирки	Температура, °С	Время появления помутнения, τ, с	Относительная скорость реакции $v = \frac{1}{\tau}$ , с <sup>-1</sup>
1			
2			
3			

По полученным данным постройте график зависимости скорости химической реакции от температуры, отложив в определенном масштабе на оси ординат относительную скорость  $v = 1/\tau$ , а на оси абсцисс – температуру реакции.

#### Опыт № 4

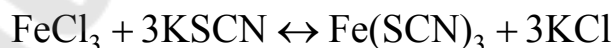
##### *Влияние величины поверхности реагирующих веществ на скорость химической реакции в гетерогенной системе*

Отберите два одинаковых по размерам (примерно с горошину) кусочка мела. Один из кусочков разотрите на фильтровальной бумаге в мелкий порошок (с помощью шпателя или стеклянной палочки). Порошок и кусочек мела поместите в две разные пробирки. В обе пробирки одновременно прибавьте по 5 мл 10%-го раствора соляной кислоты. В какой из пробирок реакция идет быстрее и почему? Напишите уравнение реакции.

#### Опыт № 5

##### *Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие*

О смещении химического равновесия в реакции:



можно судить по изменению интенсивности красного окрашивания, обусловленного образованием роданида железа  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Так как реакция обратима, то при смещении равновесия влево интенсивность окраски ослабевает.

Налейте в небольшой стакан 6 мл 0,02н раствора  $\text{FeCl}_3$  и добавьте 6 мл 0,01н раствора  $\text{KSCN}$  (или  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ). Полученный раствор тщательно перемешайте стеклянной палочкой, после чего разлейте поровну в четыре пробирки. В первую пробирку добавьте 3–5 капель кон-

центрированного раствора  $\text{FeCl}_3$ , во вторую – 2–3 капли концентрированного раствора  $\text{KSCN}$ , в третью насыпьте немного кристаллического  $\text{KCl}$  (или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) и встряхните пробирку несколько раз, чтобы ускорить растворение соли. Четвертую пробирку оставьте в качестве контрольной.

Сопоставьте интенсивность окраски полученных растворов с цветом содержимого четвертой (контрольной) пробирки и, используя принцип Ле Шателье, объясните наблюдаемое изменение окраски в первых трех пробирках.

Результаты опытов запишите в табл. 5.3.

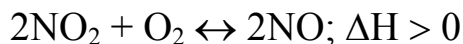
Таблица 5.3

Форма записи результатов наблюдений

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (усиление, ослабление)	Направление смещения равновесия
1	$\text{FeCl}_3$		
2	$\text{KSCN}$		
3	$\text{KCl}$		
4	–		

### Контрольные вопросы

1. Как формулируется закон действующих масс?
2. Какой физический смысл константы скорости реакции?
3. Как формулируется принцип Ле Шателье?
4. Что такое энергия активации?
5. Как изменится скорость реакции образования  $\text{NO}$ :  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ , если давление в системе увеличивается в 2 раза?
6. В какую сторону сместится равновесие системы:



- а) при нагревании;
- б) при увеличении давления?

## Лабораторная работа № 6

# РАСТВОРЫ

### Теоретическая часть

**Раствором** называется твердая, жидкая или газообразная однородная система, состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.

Компонентами, составляющими раствор, являются растворитель и растворенное вещество. **Растворителем** условно принято считать вещество, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. Растворенное вещество меняет свое агрегатное состояние.

Например, водный раствор хлорида натрия состоит из двух компонентов:  $H_2O$  и  $NaCl$ . Вода не изменила агрегатное состояние, поэтому она – растворитель. Хлорид натрия был твердым, при растворении в воде распался на ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$  и принял агрегатное состояние растворителя, поэтому  $NaCl$  – растворенное вещество.

Если один из компонентов раствора – жидкость, а другой – твердое вещество или газ, то растворителем является жидкость независимо от того, какой из компонентов преобладает в растворе. При одинаковом агрегатном состоянии обоих компонентов обычно растворителем считают то вещество, которое преобладает в растворе, делая исключение только для  $H_2O$ .

Наибольшее значение имеют жидкие растворы и особенно те, в которых растворителем является вода. В воде могут растворяться твердые, жидкие и газообразные вещества. Свойство вещества растворяться в воде или другом растворителе называется **растворимостью**. Количественно растворимость выражается концентрацией насыщенного раствора.

**Концентрацией** называется содержание растворенного вещества в определенной массе или известном объеме раствора или растворителя, а раствор, в котором при данных условиях содержится максимально возможная масса растворенного вещества, – насыщенным. Если концентрация раствора меньше концентрации насыщенного, то он называется **ненасыщенным**, а если больше – **пересыщенным**. Пересыщенные растворы неустойчивы, поэтому встряхивание или введение в раствор кристаллика соли вызывает выпадение в осадок избытка растворенного вещества.

Концентрацию раствора можно выражать по-разному. Рассмотрим наиболее распространенные способы выражения концентраций растворов.

### **Массовый процент (процентная концентрация)**

Массовая процентная концентрация  $C$  % показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единицах массы) раствора. Например, выражение «3%-й раствор KOH» означает, что в каждом 100 г раствора содержится 3 г KOH и 97 г H<sub>2</sub>O.

**Пример.** Вычислить процентную концентрацию раствора, полученного при растворении 25 г соли в 100 г воды.

#### *Решение*

Масса раствора составляет 125 г. Процентную концентрацию раствора находим из пропорции:

125 г раствора – 25 г соли;  
100 г раствора –  $x$  г соли;

$$x = \frac{100 \cdot 25}{125} = 20.$$

Следовательно, раствор является 20%-м.

### **Молярная концентрация**

Молярная концентрация  $C_M$  определяется числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Для обозначения молярной концентрации пользуются буквой М. Так, 0,1 М HCl означает раствор соляной кислоты, в каждом литре которого содержится одна десятая часть моля HCl.

Растворы, содержащие 2, 3, 4 и так далее моля растворенного вещества в 1 л раствора, называются двумолярными (2 М), трехмолярными (3 М), четырехмолярными (4 М) и т. п. Растворы, содержащие в 1 л доли молей, (например, 0,1; 0,2; 0,01; 0,001), называются, соответственно, децимолярными (0,1 М), двудецимолярными (0,2 М), сантимольными (0,01 М), миллимолярными (0,001) и т. д.

**Пример.** Вычислить молярную концентрацию раствора, в 200 мл которого содержится 10 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Решение

Находим массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 1 л раствора:

200 мл раствора – 10 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

1000 мл раствора –  $x$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

$$x = \frac{1000 \cdot 10}{200} = 50 \text{ г.}$$

Молярная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна 98 г/моль. Число молей, содержащееся в 50 г:  $50/98 \approx 0,5$ . Следовательно, имеем  $\sim 0,5$  М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Моляльная концентрация (моляльность)

Моляльная концентрация  $C_m$  выражается числом молей растворенного вещества в 1 кг чистого растворителя. Обозначается моляльность буквой  $m$ . Например, 2  $m$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  означает раствор, в котором на 1 кг воды приходится 2 моля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Пример.** Вычислить моляльную концентрацию 2%-го раствора  $\text{KCl}$ .

### Решение

Раствор данной концентрации имеет состав: 2 г  $\text{KCl}$  и 98 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Находим массу  $\text{KCl}$  в 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ :

2 г  $\text{KCl}$  – 98 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$x$  г  $\text{KCl}$  – 1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$$x = \frac{2 \cdot 1000}{98} \approx 20 \text{ г.}$$

Молярная масса  $\text{KCl}$  равна 74,5 г/моль. Число молей  $\text{KCl}$ , содержащееся в 20 г:  $20/74,5 = 0,27$ . Моляльность раствора равна 0,27.

### Молярная доля

Молярная доля компонента в растворе равна отношению числа молей данного компонента к сумме чисел молей всех компонентов, имеющих в растворе. Обозначается молярная доля буквой  $N$ :

$$N_i = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_i},$$

где  $N_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента;  $n_1, n_2, n_i$  – число молей каждого компонента.

**Пример.** Вычислить молярную долю хлорида лития в растворе, состоящем из 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  и 30 г  $\text{LiCl}$ .

**Решение**

Находим число молей каждого компонента:

– число молей  $\text{LiCl} = 30/42,5 \approx 0,7$ ;

– число молей  $\text{H}_2\text{O} = 100/18 = 5,5$ .

Молярная доля  $\text{LiCl}$  равна:

$$N_{\text{LiCl}} = \frac{n_{\text{LiCl}}}{n_{\text{LiCl}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,7}{0,7 + 5,5} = 0,11.$$

**Эквивалентная (нормальная) концентрация**

Эквивалентная или нормальная концентрация  $C_N$  показывает число эквивалентных масс растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Для обозначения нормальной концентрации пользуются буквой н. Так, 1н  $\text{HCl}$  означает раствор, в 1 л которого содержится одна эквивалентная масса  $\text{HCl}$ .

Растворы, содержащие 2, 3 и так далее эквивалентные массы, называются двуноминальными, трешноминальными и тому подобными, а содержащие доли эквивалентных масс, например, 0,1; 0,02; 0,001, – соответственно, децинормальными (0,1н), двусантинормальными (0,02н), миллинормальными (0,001н).

**Пример.** Вычислить нормальность раствора серной кислоты, в 250 мл которого содержится 10 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Решение**

Находим массу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 1 л раствора:

250 мл раствора – 10 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

1000 мл раствора –  $x$ ;

$$x = \frac{1000 \cdot 10}{250} = 40 \text{ г.}$$

Эквивалентная масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равна:

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / 2 = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль.}$$



Число эквивалентных масс, содержащихся в 40 г:

$$40 / 49 \cong 0,8.$$

Следовательно, эквивалентная концентрация раствора равна 0,8н.

### Титр раствора

Под **титром** понимают число граммов растворенного вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Титр обозначают буквой  $T$  с указанием формулы соответствующего вещества. Например, выражение  $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0049$  г/мл означает, что каждый миллилитр данного раствора серной кислоты содержит 0,0049 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Титр можно рассчитать по формуле  $T = \frac{m}{V, \text{мл}}$ , или если известна нормальность раствора:

$$T = \frac{C_{\text{H}} \cdot m_{\text{Э}}}{1000},$$

где  $C_{\text{H}}$  – нормальная концентрация раствора;  $m_{\text{Э}}$  – эквивалентная масса растворенного вещества.

**Пример.** Вычислить титр 0,1н раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### Решение

Находим эквивалентную массу  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

$$m_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль};$$

$$\Phi_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1 \cdot 53}{1000} = 0,0053 \text{ г/мл.}$$

### Закон эквивалентов для растворов

Пользуясь растворами, концентрация которых выражена нормальностью, легко рассчитать, в каких объемных отношениях они должны быть смешаны, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Пусть объем  $V_1$  литров раствора вещества «1» с нормальной концентрацией  $C_{\text{H1}}$  реагирует с объемом  $V_2$  литров раствора вещества «2» с нормальной концентрацией  $C_{\text{H2}}$ . Это значит, что в реакцию вступило  $C_{\text{H1}} \cdot V_1$  эквивалентов вещества «1» и  $C_{\text{H2}} \cdot V_2$  эквивалентов вещества «2». Так как вещества реагируют в эквивалентных количествах, следовательно:

$$V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2}, \text{ или } V_1/V_2 = C_{H_2}/C_{H_1}.$$

Таким образом, *объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальным концентрациям (закон эквивалентов для растворов).*

**Пример.** Определить, сколько миллилитров 0,12н раствора хлорида натрия надо прибавить к 15 мл 0,25н раствора нитрата серебра, чтобы осадить все находящееся в растворе серебро в виде хлорида серебра.

### *Решение*

Согласно закону эквивалентов для растворов:

$$\frac{V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}} = \frac{C_{H(\text{AgNO}_3)}}{C_{H(\text{NaCl})}},$$

откуда

$$V_{\text{NaCl}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot C_{H(\text{AgNO}_3)}}{C_{H(\text{NaCl})}} = \frac{15 \cdot 0,25}{0,12} = 31 \text{ мл.}$$

### **Экспериментальная часть**

**Цель работы:** знакомство с основными способами выражения концентрации и методами ее определения.

#### **Опыт № 1**

##### ***Приготовление 5%-го раствора дихромата калия***

Рассчитайте массу дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , необходимую для приготовления 50 г 5%-го раствора; вычисленную массу взвесьте на техно-химических весах на часовом стекле (с точностью до 0,01 г). Отмерьте мерным цилиндром необходимый объем дистиллированной воды. Навеску дихромата калия перенесите в стакан емкостью 100 мл, обмойте стекло над стаканом небольшим количеством воды из цилиндра и оставшуюся воду также перелейте в стакан. Смесь перемешайте стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов соли. Полученный раствор налейте в цилиндр емкостью 50 мл до 4/5 его объема и определите плотность раствора ареометром. По плотности найдите массовый процент полученного раствора (см. приложение, табл. П.1.2), рассчитайте абсолютную и относительную ошибки измерений. Все расчеты запишите в лабораторный журнал.

## Опыт № 2

### Приготовление 0,1 М раствора HCl

Налейте в стеклянный цилиндр соляную кислоту (10%-й концентрации) и определите ее плотность ареометром. По таблице (см. приложение, табл. П.1.2) найдите точный массовый % кислоты. Рассчитайте, какой объем этой кислоты нужно взять для приготовления 100 мл 0,1 М раствора. Отмерьте мерным цилиндром рассчитанный объем кислоты. В мерную колбу емкостью 100 мл поместите 50 мл дистиллированной воды и через воронку прилейте при перемешивании кислоту. Воронку уберите, предварительно сполоснув ее водой, а в колбу добавьте дистиллированную воду, доведя уровень жидкости до метки. Закройте колбу пробкой и перемешайте полученный раствор. Запишите расчеты в лабораторный журнал.

## Опыт № 3

### Определение концентрации щелочи методом титрования

**Титрование** – это процесс постепенного прибавления одного раствора известной концентрации к другому раствору, концентрацию которого нужно определить, до окончания реакции. Момент окончания реакции, так называемую точку эквивалентности, фиксируют при помощи особых реактивов, называемых *индикаторами*. Индикаторы – органические вещества, окраска которых меняется в зависимости от концентрации катионов водорода  $[H^+]$ . Наиболее распространенные индикаторы – метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус.

В табл. 6.1 дана характеристика некоторых индикаторов.

Таблица 6.1

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	Розовый	Оранжевый	Желтый
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый
Лакмус	Красный	Фиолетовый	Синий

Установите бюретку вертикально в зажиме штатива и промойте ее несколькими миллилитрами 0,1н раствора соляной кислоты. Через воронку налейте в бюретку несколько выше нулевого деления 0,1н раствор HCl, а затем доведите уровень жидкости до нуля (отсчет вести по нижнему уровню мениска). В коническую колбу емкостью

100 мл отберите пипеткой (цилиндром) 10 мл раствора NaOH и прибавьте 2–3 капли индикатора метилоранжа (раствор окрасится в желтый цвет). Проведите титрование. Для этого небольшими порциями (2–3 капли) приливайте кислоту к щелочи из бюретки, перемешивая раствор легкими круговыми движениями. Как только окраска изменится на оранжевую, титрование прекратите и произведите отсчет израсходованной кислоты. Повторите титрование еще 2 раза, но более точно. Для этого последние порции кислоты следует прибавлять по каплям. Резкое изменение окраски метилового оранжевого от одной капли кислоты является показателем окончания реакции.

Определите объем израсходованной кислоты и рассчитайте среднее значение. Расхождение между результатами титрований не должно превышать 0,5 мл. Перед каждым титрованием необходимо устанавливать уровень жидкости в бюретке на ноль, а коническую колбу помыть и ополоснуть дистиллированной водой.

В лабораторном журнале напишите уравнение реакции в молекулярном и ионном виде и занесите все данные в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Номер п/п	Объем раствора NaOH, взятый на титрование, мл	Объем 0,1н раствора HCl, затраченный на титрование, мл
1	10	
2	10	
3	10	
<i>Среднее значение V =</i>		

По среднему результату рассчитайте нормальную концентрацию NaOH, используя закон эквивалентов для растворов:

$$\frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{C_{\text{H(NaOH)}}}{C_{\text{H(HCl)}}},$$

откуда

$$C_{\text{H(NaOH)}} = \frac{C_{\text{H(HCl)}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

где

$$V_{\text{HCl}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}.$$

## Контрольные вопросы

1. Что называется раствором? Из каких компонентов он состоит?
2. Что называется растворимостью? Как она выражается?
3. Какие растворы называются насыщенными, ненасыщенными, пересыщенными?
4. Что называется концентрацией раствора?
5. Какая концентрация называется процентной?
6. Какая концентрация называется молярной, а какая – моляльной? В чем их различие? Как они обозначаются?
7. Какая концентрация называется нормальной? Как она обозначается?
8. Что называется титрованием, а что – титром?
9. Какое математическое выражение имеет закон эквивалентов для случая взаимодействия «раствор–раствор»?

## Лабораторная работа № 7

### ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

#### Теоретическая часть

Водные растворы солей имеют различные значения «рН», т. е. показывают различную реакцию среды – кислую, щелочную или нейтральную. Например, водный раствор  $\text{AlCl}_3$  – кислая среда ( $\text{pH} < 7$ ); раствор карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – щелочная среда ( $\text{pH} > 7$ ); раствор  $\text{NaCl}$  – нейтральная среда ( $\text{pH} = 7$ ).

Все эти соли не содержат в своем составе ионов водорода  $\text{H}^+$  или гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ , которые определяют реакцию среды. Чем же можно объяснить различные среды водных растворов солей?

Это объясняется тем, что в водных растворах многие соли подвергаются гидролизу. Слово «гидролиз» означает «разложение водой».

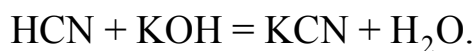
**Гидролиз – это химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды, сопровождающееся изменением концентраций последних, и в результате которого образуются слабые электролиты (малодиссоциирующие соединения).**

При этом химическое равновесие процесса диссоциации воды смещается *вправо*:



Поэтому в водном растворе соли появляется *избыток* или свободных ионов  $\text{H}^+$ , или  $\text{OH}^-$ , и раствор соли показывает либо *кислую*, либо *щелочную* реакцию.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты с основанием. Например, соль KCN образована слабой кислотой HCN и сильным основанием KOH:



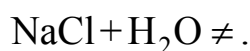
В зависимости от силы исходной кислоты и исходного основания все соли можно разделить на четыре типа (табл. 7.1).

## Четыре типа соли

Основания	Кислоты	
	Сильные	Слабые
Сильные	NaCl	CH <sub>3</sub> COONa
Слабые	NH <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>

1. *Соль сильной кислоты и сильного основания.*

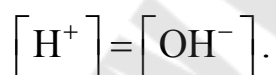
В таких солях, например, NaCl, ионы Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> не соединяются с молекулами воды:



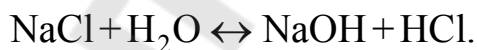
Поэтому равновесие системы:



не нарушается, т. е. раствор соли остается нейтральным (pH = 7);



Допустим, что при взаимодействии NaCl с водой происходила бы реакция гидролиза с образованием кислоты и основания:



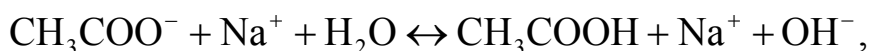
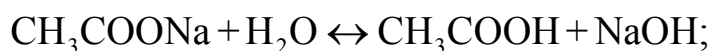
Запишем уравнение в ионном виде, учитывая, что единственным слабодиссоциирующим соединением в этой системе является вода:



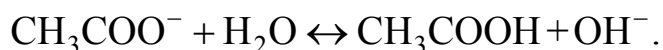
После сокращения одинаковых ионов в обеих частях уравнения остается уравнение диссоциации воды:  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Как видим, в системе нет избыточных H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> по сравнению с их содержанием в воде. Кроме того, никаких других слабодиссоциирующих или труднорастворимых соединений не образуется. Значит, никакого разлагающего действия на NaCl вода не оказала.

Следовательно, соли, образованные *сильными кислотами и сильными основаниями, гидролизу не подвергаются*, так как катионы сильных оснований и анионы сильных кислот не могут связывать ионы воды, поэтому реакция растворов этих солей остается *практически нейтральной* (pH = 7).

2. *Соль слабой кислоты и сильного основания.*



или

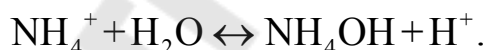
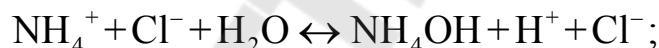
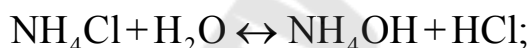


Уравнение показывает, что гидролизу подвергается анион соли и что реакция сопровождается высвобождением ионов  $\text{OH}^-$ . Но поскольку ионное произведение воды  $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  – величина постоянная, то накопление ионов  $\text{OH}^-$  приводит к уменьшению концентрации ионов  $\text{H}^+$ , т. е.  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ .

Значит, растворы солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, имеют щелочную реакцию ( $\text{pH} > 7$ ).

3. *Соль сильной кислоты и слабого основания.*

Здесь гидролизу подвергается катион соли и реакция сопровождается высвобождением водородных ионов  $\text{H}^+$ :

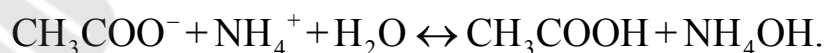
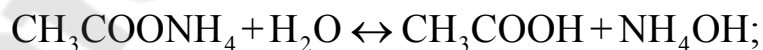


Накопление ионов  $\text{H}^+$  приводит к уменьшению концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , т. е.  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ .

Значит, растворы солей, образованных *сильной кислотой и слабым основанием*, имеют кислую реакцию ( $\text{pH} < 7$ ).

4. *Соль слабой кислоты и слабого основания.*

Соли этого типа подвергаются гидролизу сравнительно легко:



Здесь реакция и  $\text{pH}$  среды зависят от относительной силы образующихся основания и кислоты.

Если  $K_{\text{Д}} \text{ кислоты} > K_{\text{Д}} \text{ основания}$ , то раствор имеет слабокислую реакцию. Если  $K_{\text{Д}} \text{ кислоты} < K_{\text{Д}} \text{ основания}$ , то реакция слабощелочная.



### 5. Полный гидролиз солей.

Полному гидролизу солей подвергаются соли слабого основания и слабой кислоты, если образовавшая их кислота непрочна (как  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) или летуча ( $\text{H}_2\text{S}$ ):  $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$  – оба образующиеся вещества выводятся из сферы реакции.

### Степень гидролиза $h$

В случаях, когда гидролизу подвергается не все количество соли, а только часть его, в растворе устанавливается равновесие между солью и образующими ее кислотой и основанием.

Равновесное состояние системы при гидролизе характеризуется *степенью гидролиза  $h$* , которая показывает, какая часть от общего числа молей растворенной соли подверглась гидролизу:

$$h = \frac{n_{\text{гидр}}}{n_{\text{общ}}} 100 \%,$$

где  $n_{\text{гидр}}$  – число гидролизованных молей соли;  $n_{\text{общ}}$  – общее число растворенных молей соли.

Степень гидролиза зависит от следующего:

– *химической природы соли*. Чем слабее кислота и основание, ее образующие, тем полнее сдвинуто равновесие гидролиза вправо, и следовательно, тем больше степень гидролиза;

– *температуры*. При повышении температуры усиливается диссоциация воды (см. выше), т. е. увеличивается концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , а значит и ионное произведение воды. Поэтому с повышением температуры степень гидролиза возрастает;

– *концентрации раствора соли*. При уменьшении концентрации, т. е. разбавлении раствора, степень гидролиза увеличивается.

*Практический вывод*: для усиления гидролиза нужно работать с разбавленными растворами при повышенной температуре.

### Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить условия протекания процессов гидролиза солей и влияние факторов, обуславливающих смещение ионного равновесия при гидролизе.

## Опыт № 1

### Различные случаи гидролиза солей

В пять пробирок на 1/3 объема налейте дистиллированной воды. Первую пробирку оставьте в качестве контрольной, а в остальные добавьте по одному микрошпателю солей: хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , хлорида натрия  $\text{NaCl}$ , карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Затем в каждую пробирку добавьте 1–2 капли раствора универсального индикатора. Отметьте окраску растворов в пробирках. Определите значение рН раствора, пользуясь данными табл. 7.2. Результаты наблюдений сведите в табл. 7.3. Сделайте выводы. Составьте уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

Таблица 7.2

#### Окраска универсального индикатора в зависимости от рН среды

рН	Окраска универсального индикатора
2	Розовая
3	Красно-оранжевая
4	Оранжевая
5	Желто-оранжевая
6	Желтая
7	Желто-зеленая
8	Зеленая
9	Сине-зеленая
10	Фиолетовая

Таблица 7.3

#### Изменение рН растворов при гидролизе различных солей

Номер пробирки	1	2	3	4
Растворенная соль	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{NaCl}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Цвет индикатора				
рН				

## Опыт № 2

### *Влияние силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза*

В две пробирки налейте на 2/3 объема дистиллированной воды. В одну пробирку внесите один микрошпатель сульфита натрия, в другую – карбоната натрия. По отсутствию выделения  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  убедитесь, что гидролиз протекает лишь по первой ступени. Запишите уравнения реакций гидролиза.

В каждую пробирку добавьте по одной капле фенолфталеина. В растворе какой соли окраска индикатора интенсивнее? В каком случае концентрация ионов  $\text{OH}^-$  более высокая и, следовательно, степень гидролиза больше? Объясните наблюдаемое явление, сравнив константы диссоциации угольной и сернистой кислот ( $4,5 \cdot 10^{-7}$  и  $1,7 \cdot 10^{-2}$ , соответственно).

Степень гидролиза какой соли,  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{MgCl}_2$ , при одинаковых концентрациях и температуре должна быть больше? Напишите уравнения гидролиза по первой ступени и решите, в каком случае концентрация ионов  $\text{H}^+$  должна быть выше (константы диссоциации по II ступени  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  равны  $2,5 \cdot 10^{-3}$  и  $2,1 \cdot 10^{-9}$ , соответственно).

Сделайте общий вывод о влиянии силы кислоты и основания, образующих соль, на степень ее гидролиза.

## Опыт № 3

### *Влияние концентрации раствора на степень гидролиза соли*

Внесите в пробирку 2–3 капли раствора хлорида сурьмы  $\text{SbCl}_3$ . Поместите пробирку в стакан с холодной водой (льдом). Добавляйте к раствору по каплям дистиллированную воду до выпадения белого осадка хлорида оксосурьмы  $\text{SbOCl}$ .

Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения:

– гидролиза  $\text{SbCl}_3$  по первой ступени, протекающего в достаточно концентрированном растворе с образованием растворимого в воде хлорида гидроксосурьмы  $\text{SbOHCl}_2$ ;

– второй ступени гидролиза, протекающего при разбавлении раствора на холоду с образованием хлорида дигидроксосурьмы  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , которое сопровождается отщеплением от образующейся основной соли молекулы воды и выпадением в осадок хлорида оксосурьмы  $\text{SbOCl}$ .

Объясните влияние разбавления на увеличение степени гидролиза. Для этого напишите выражение константы гидролиза хлорида сурьмы по первой ступени (для ионного уравнения). Проанализируйте

те, во сколько раз увеличится числитель и знаменатель при увеличении разбавления в два раза. Вызовет ли это смещение равновесия гидролиза, и в какую сторону – увеличения или уменьшения?

Напишите ионное уравнение первой ступени гидролиза карбоната аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и выражение константы этого равновесия. Будет ли влиять разбавление на степень гидролиза карбоната аммония? Сделайте общий вывод о том, степень гидролиза каких солей не зависит от разбавления.

#### **Опыт № 4**

##### ***Влияние температуры на степень гидролиза соли***

Налейте в пробирку до половины ее объема дистиллированной воды и внесите в нее 2–3 микрошпателя ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Напишите ионное уравнение гидролиза этой соли. Прибавьте 1–2 капли фенолфталеина. Какова окраска индикатора в растворе? Каково значение рН среды?

Половину полученного раствора отлейте в другую пробирку и оставьте для сравнения, а пробирку с оставшимся раствором нагрейте в горячей водяной бане. Как изменилась окраска раствора? Какой вывод об изменении концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе можно сделать на основании изменения окраски фенолфталеина?

Охладите пробирку с раствором под струей холодной воды. Что наблюдается? Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза солей и дайте объяснение.

#### **Опыт № 5**

##### ***Смещение равновесия гидролиза***

Налейте в пробирку 2–3 капли концентрированного раствора хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$  (соль образована слабым основанием и слабой кислотой, ее гидролиз протекает в основном только по первой ступени), а затем добавляйте по каплям концентрированный раствор карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (соль образована сильным основанием и слабой кислотой, ее гидролиз также протекает в основном только по первой ступени) до появления осадка и выделения газа. В результате сливания двух вышеуказанных растворов происходит образование соли, полученной из слабых оснований и кислоты. Эта соль подвергается полному гидролизу. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакции.

## Контрольные вопросы

1. Что такое гидролиз солей? Дайте определение.
2. Какие соли подвергаются гидролизу? Приведите примеры.
3. Как рассчитать константу гидролиза?
4. Какие факторы влияют на гидролиз солей и почему?
5. Как влияет нагревание раствора на протекание гидролиза?
6. Как влияет разбавление на протекание гидролиза?
7. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:  $ZnBr_2$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $KNO_2$ ,  $K_2SO_3$ ,  $CH_3COONa$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $Na_2S$ ,  $K_3PO_4$ . В какой цвет будет окрашен универсальный индикатор в растворах этих солей?

## Лабораторная работа № 8

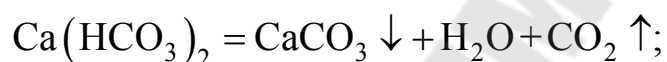
### ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

#### Теоретическая часть

**Жесткость воды** – мера содержания в воде солей двухвалентных металлов, прежде всего, кальция и магния.

Различают *карбонатную* (временную), *некарбонатную* (постоянную) и *общую* жесткость.

Карбонатная жесткость  $J_K$  обусловлена содержанием в воде гидрокарбонатов кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . При кипячении воды гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются с образованием труднорастворимых карбонатов, выпадающих в осадок, вследствие чего жесткость воды уменьшается:



Поэтому карбонатная жесткость называется *временной*.

Некарбонатная жесткость  $J_H$ , обусловленная наличием в воде хлоридов и сульфатов кальция и магния ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), кипячением воды не устраняется и называется *постоянной*.

*Общая жесткость воды*  $J_{\text{общ}}$  определяется общим содержанием солей, т. е. представляет собой сумму карбонатной и некарбонатной жесткости:

$$J_{\text{общ}} = J_K + J_H. \quad (8.1)$$

Жесткость выражают числом миллиэквивалентов (мэкв) ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды:

$$1 \text{ мэкв } \text{Ca}^{2+} = 20,04 \text{ мг};$$

$$1 \text{ мэкв } \text{Mg}^{2+} = 12,16 \text{ мг}.$$

Общая жесткость воды может быть рассчитана по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16} \text{ мэкв/л},$$

где  $[Ca^{2+}]$  и  $[Mg^{2+}]$  – концентрация ионов кальция и магния в исследуемой воде, мг/л.

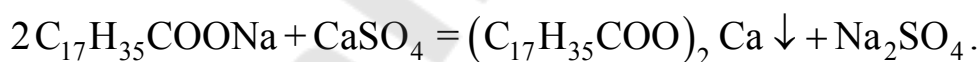
Жесткость природных вод колеблется в широких пределах. Вода с жесткостью менее 4 мэкв/л относится к категории мягких; от 4 до 8 мэкв/л – к водам средней жесткости; от 8 до 12 мэкв/л – к жестким и выше 12 мэкв/л – к очень жестким.

Наиболее мягкой является родниковая вода. Мягкая вода характерна для большинства рек, например, для Днепра – 3,7 мэкв/л; для Невы – 0,5 мэкв/л. Наибольшей жесткостью обладают воды морей и океанов. К примеру, общая жесткость воды Черного моря достигает 65,5 мэкв/л.

Присутствие в воде значительного количества солей кальция и магния делает воду совершенно непригодной для технических целей.

При питании паровых котлов жесткой водой на их стенках образуется накипь, которая резко снижает теплопроводность стенок котла, вследствие чего увеличивается расход топлива. Так, при толщине слоя накипи 6 мм расход топлива увеличивается приблизительно на 50 %. Кроме того, из-за накипи перегреваются стенки парового котла, что может вызвать его взрыв.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот (пальмитиновой и стеариновой) переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот:



Это происходит до тех пор, пока из раствора не будут удалены все ионы кальция. Поэтому применение жесткой воды в коммунальном хозяйстве и в быту вызывает непроизводительную трату мыла. Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например, при крашении.

Приведенные примеры указывают на необходимость тщательной очистки воды, применяемой для технологических целей, от солей кальция и магния.

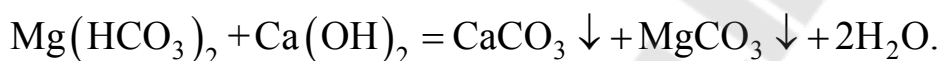
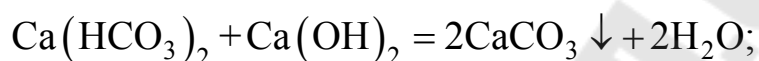
Способы устранения жесткости весьма разнообразны. Возможно частичное смягчение воды или полное ее обессоливание.

Временную жесткость воды можно устранить кипячением. Однако использование данного метода приводит к образованию накипи в нагревательных приборах.

Более распространенными промышленными способами удаления жесткости являются химические способы, которые сводятся к обработке воды реактивами, образующими осадки с солями кальция и магния. В качестве таких реактивов применяют ортофосфат натрия ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), буру ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и др.

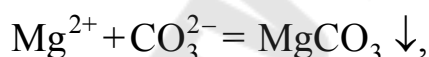
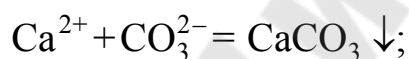
При химической очистке воды чаще всего используется известково-содовый способ, основанный на применении гашеной извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Реакции, протекающие при введении извести, можно выразить молекулярными уравнениями:



Таким образом, известь снижает временную жесткость воды.

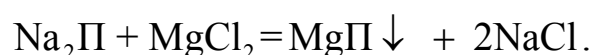
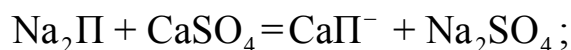
Сода осаждает сульфаты и хлориды кальция и магния по схемам:



т. е. снижает постоянную жесткость.

В настоящее время большое значение в технике очистки воды приобрел катионитный метод (метод ионного обмена). Он осуществляется с помощью цеолитов, пермутитов и органических смол – ионитов.

**Цеолиты и пермутиты** – это соединения, относящиеся к группе алюмосиликатов, состав которых может быть выражен общей формулой  $\text{Na}_2[(\text{AlSi})_x\text{O}_{2x}]$ , или, обозначая кислотный остаток через П, более просто –  $\text{Na}_2\text{П}$ . Цеолиты встречаются в природе, а пермутиты получают сплавлением кремнезема  $\text{SiO}_2$ , глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эти алюмосиликаты имеют рыхлую кристаллическую структуру и способны обменивать ион натрия на ионы кальция и магния:



Пермутит кальция или магния при обработке концентрированным раствором поваренной соли регенерируется (восстанавливается) в пермутит натрия, который вновь используется для очистки воды.



Однако цеолиты и пермутиты обладают небольшой обменной емкостью; ее максимальное значение – около 2 мэкв/л.

Для очистки вод, богатых сульфатами, наилучшим является баритный способ, по которому в качестве очищающего вещества применяется нерастворимый карбонат бария  $\text{BaCO}_3$ . Например:



(оба продукта реакции нерастворимы).

Удаление образовавшихся в котле отложений обычно производят растворами кислот и щелочей. Из кислот чаще всего применяют соляную с добавками ингибиторов коррозии (уротропина, столярного клея и др.). Щелочные растворы разрыхляют осадки и облегчают их механическое удаление.

Для предупреждения образования накипи непосредственно в паровые котлы добавляют так называемые антинакипины, переводящие катионы кальция и магния  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в легко удаляемый осадок. При этом в котле поддерживают либо определенную концентрацию  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  (щелочной режим), либо  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{OH}^-$  (фосфатный режим) добавлением к воде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{NaOH}$ .

Определение жесткости воды производят с помощью метода титрования.

Гидрокарбонаты кальция и магния, придающие воде временную жесткость, титруют соляной кислотой в присутствии индикатора метилоранжа. При этом прибавляемая соляная кислота расходуется на разложение гидрокарбонатов кальция и магния:



Как только в растворе появится очень небольшой избыток кислоты, окраска метилоранжа изменится от желтой (щелочная реакция среды, обусловленная наличием гидрокарбонатов) до оранжевой. Расчет карбонатной жесткости воды производят по формуле (8.2):

$$J_{\text{к}} = \frac{C_{\text{H}(\text{HCl})} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} 1000 \text{ мэкв/л}, \quad (8.2)$$

где  $C_{\text{H}(\text{HCl})}$  – нормальность кислоты, моль/л;  $V_{\text{HCl}}$  – объем кислоты, затраченный на титрование, мл;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – объем воды, взятой для исследования, мл.

При определении общей жесткости воду титруют раствором трилона «Б» (двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в присутствии индикатора хромогена черного.

Сущность метода заключается в том, что катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , придающие воде жесткость, образуют с хромогеном черным менее прочные комплексные соединения, чем с трилоном «Б». В щелочной среде ( $\text{pH} \approx 8-11$ ) добавленный к воде индикатор связывает  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в комплексы, окрашенные в красно-фиолетовый цвет. При титровании воды трилоном «Б» комплексные соединения катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с хромогеном черным разрушаются, а вместо них образуются не имеющие окраски внутримолекулярные соединения ионов данных металлов с трилоном «Б». Поэтому в точке эквивалентности красно-фиолетовая окраска раствора переходит в синюю – цвет самого индикатора.

Общую жесткость воды вычисляют по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{C_{\text{H}} \cdot V}{V_{\text{H}_2\text{O}}} 1000 \text{ мэкв/л}, \quad (8.3)$$

где  $C_{\text{H}}$  – нормальность трилона «Б», моль/л;  $V$  – объем раствора трилона «Б», затраченный на титрование, мл;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – объем взятой для исследования водопроводной воды, мл.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** ознакомиться с лабораторными методами определения общей и временной жесткости воды.

### Опыт № 1

#### *Определение карбонатной (временной) жесткости воды $J_{\text{K}}$*

В коническую колбу емкостью 250 мл налейте с помощью мерного цилиндра 100 мл водопроводной воды и добавьте туда 2–3 капли индикатора метилоранжа. Какую окраску имеет индикатор?

Оттитруйте пробу воды при постоянном перемешивании 0,1н раствором соляной кислоты до появления оранжевой окраски.

Титрование проведите 3 раза, запишите его результаты в табл. 8.1.

Таблица 8.1

### Форма записи результатов экспериментов

Номер п/п	Объем воды, взятый для титрования, мл	Объем 0,1н раствора HCl, затраченный на титрование, мл
1	100	
2	100	
3	100	
<i>Среднее значение V =</i>		

Расчет карбонатной жесткости произведите по формуле (8.2).

### Опыт № 2

#### Определение общей жесткости воды $J_{общ}$

В коническую колбу на 250 мл налейте 100 мл исследуемой воды, добавьте 10 мл аммиачной буферной смеси (для того чтобы поддерживалось постоянное значение pH) и 1/3 микрошпателя индикатора хромогена черного. Какую окраску имеет раствор? Оттитруйте воду, постоянно перемешивая содержимое колбы, 0,1н раствором трилона «Б» до появления синей окраски. Повторите опыт еще 2 раза.

Результаты опытов запишите в табл. 8.2.

Таблица 8.2

### Форма записи результатов опыта

Номер п/п	Объем воды, взятый для титрования, мл	Объем 0,1н раствора трилона «Б», затраченный на титрование, V мл
1.	100	
2.	100	
3.	100	
<i>Среднее значение V =</i>		

По среднему значению  $V$  рассчитайте общую жесткость воды, воспользовавшись формулой (8.3).

Некарбонатную (постоянную) жесткость вычислите по формуле (8.1).

## Контрольные вопросы

1. Что называется жесткостью воды? В каких единицах она измеряется?
2. Какие виды жесткости воды Вы знаете?
3. Какие соли обуславливают временную жесткость воды, а какие – постоянную?
4. Введением каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций.
5. Назовите промышленные способы устранения жесткости. Какие из них являются наиболее распространенными?
6. С помощью какого метода определяется общая и временная жесткость воды? В чем сущность данного метода?

## Лабораторная работа № 9

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

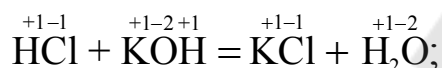
### Теоретическая часть

Все многообразие реакций можно разделить на две группы.

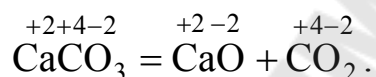
1. Реакции, протекающие без изменения степени окисления реагирующих веществ.

К ним относятся:

а) реакции обмена:

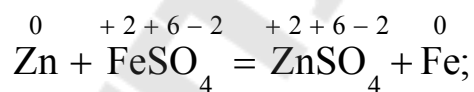


б) некоторые реакции соединения и разложения:

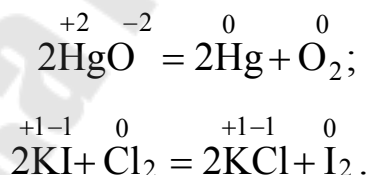


2. Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ:

а) реакции замещения:



б) некоторые реакции соединения и разложения:



**Окислительно-восстановительными реакциями (ОВР)** называют такие реакции, в которых изменяются степени окисления реагирующих веществ.

При изучении химических реакций необходимо различать понятия «валентность элемента» и «степень окисления» его атома.

**Валентностью элемента** называют свойство его атомов присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента. Валентность атома определяют числом всех его связей с другими атомами. Например, в соединениях HCl и HClO валентность хлора равна единице (H–Cl, H–O–Cl).

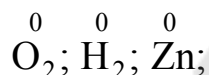
**Степень окисления атома в молекуле** – это условный электрический заряд, вызванный смещением валентных электронов к более электроотрицательному атому.

Для определения степени окисления атомов в химических соединениях следует руководствоваться следующими положениями:

а) атомы кислорода в соединениях проявляют степень окисления  $-2$  (за исключением фторокислорода  $\text{OF}_2$  и пероксидов металлов  $\text{Me}_2\text{O}_2$ , в которых степень окисления кислорода равна, соответственно,  $+2$  и  $-1$ );

б) атом водорода в соединениях проявляет степень окисления  $+1$  (за исключением гидридов металлов  $\text{MeH}$ , в которых степень окисления водорода равна  $-1$ );

в) степень окисления атомов в молекулах простых веществ равна  $0$ , например:



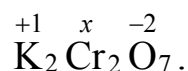
г) молекула простого и сложного вещества электронейтральна, т. е. суммы положительных и отрицательных зарядов в ней равны;

д) степени окисления постоянны у щелочных металлов ( $+1$ ) и у щелочноземельных ( $+2$ );

е) степень окисления неизвестного атома вычисляется через известные степени окисления других атомов.

**Пример.** Определить степень окисления хрома в молекуле  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

**Решение**



Из условия электронейтральности молекулы составляем уравнение:

$$2 \cdot 1 + 2 \cdot x - 2 \cdot 7 = 0;$$

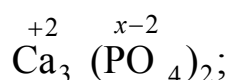
$$2x = 14 - 2;$$

$$2x = 12; x = 6.$$

Степень окисления хрома равна  $+6$ .

**Пример.** Определить степень окисления фосфора в молекуле  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

### Решение



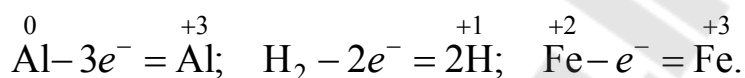
$$2 \cdot 3 + (x - 2 \cdot 4)2 = 0;$$

$$2x = 10; x = 5.$$

Степень окисления фосфора равна +5.

Современная теория окислительно-восстановительных реакций основана на следующих положениях.

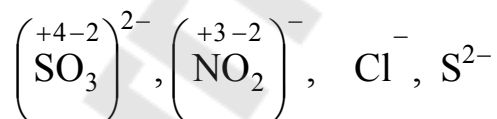
1. *Процесс окисления* заключается в отдаче окисляющимся веществом электронов; степень окисления при этом повышается, например:



Атомы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**.

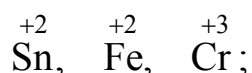
*Типичными восстановителями являются:*

- а) элементы IA и IIA групп;
- б) простые и сложные анионы, в которых более электроотрицательный элемент не имеет предельной степени окисления:



и т. д.;

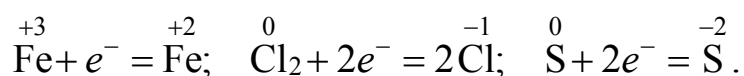
- в) катионы с промежуточной степенью окисления, которая может возрасть:



- г) некоторые вещества при высоких температурах:



2. *Процесс восстановления* заключается в присоединении электронов восстанавливаемым веществом, степень окисления при этом понижается, например:

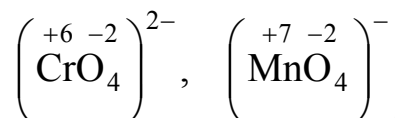


Атомы или ионы, присоединяющие электроны, **называются окислителями.**

*Типичными окислителями являются:*

а) простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью (элементы VIA, VIIA групп), например, фтор, кислород, хлор;

б) простые катионы с высокой степенью окисления, например,  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  и сложные анионы, в которых менее электроотрицательный элемент проявляет высшую степень окисления:



и т. д.;

в) пероксиды металлов  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и др.

3. *Окисление невозможно без одновременно протекающего восстановления, и наоборот.*

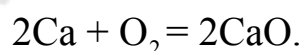
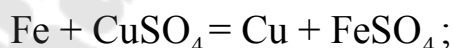
**Число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, присоединяемых окислителем.**

### **Классификация окислительно-восстановительных реакций**

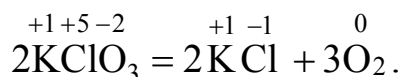
Все ОВР делятся на три группы:

Окислительно-восстановительные реакции:

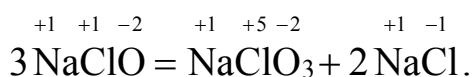
1. Реакции *межатомного* и *межмолекулярного* окисления–восстановления. В этих реакциях обмен электронами происходит между различными атомами и молекулами:



2. Реакции *внутримолекулярного* взаимодействия, когда и окислитель, и восстановитель находятся в одной молекуле:



3. Реакции *самоокисления–самовосстановления* (диспропорционирования), когда атомы одного и того же элемента внутри данной молекулы взаимно окисляют и восстанавливают друг друга:





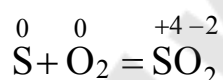
## Методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций

Для составления уравнений химических реакций необходимо знать формулы исходных и получающихся в результате реакций веществ. Продукты реакции устанавливаются либо экспериментально, либо на основании известных свойств элементов. В исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковое число одних и тех же атомов (закон сохранения массы вещества).

Для составления уравнений ОВР обычно пользуются методом электронного баланса.

### Метод электронного баланса

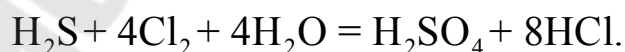
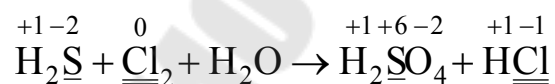
Этот метод заключается в определении степеней окисления атомов, подвергающихся окислению и восстановлению, с последующим сведением электронного баланса, например, в реакции:



окисление серы сопровождается отдачей четырех электронов и присоединением их к кислороду. Этот процесс перераспределения электронов может быть выражен электронными уравнениями:



При окислении–восстановлении должен соблюдаться баланс отданных и присоединенных электронов. Для сбалансирования отданных и присоединенных электронов справа (или слева) от электронного уравнения проставляют множители, являющиеся основными коэффициентами уравнения:



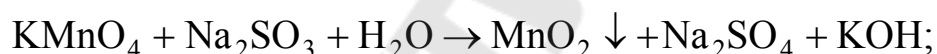
## Экспериментальная часть

**Цель работы:** на конкретных лабораторных опытах ознакомиться с ОВР и научиться расставлять коэффициенты в уравнениях методом электронного баланса.

### Опыт № 1

#### *Окислительные свойства перманганата калия $KMnO_4$*

Налейте в три пробирки по 1 капле раствора перманганата калия. Добавьте в одну из них 3–4 капли раствора серной кислоты, в другую – столько же дистиллированной воды, а в третью – столько же раствора гидроксида калия. Затем внесите во все три пробирки по 2–3 микрошпателя сульфита натрия. Наблюдайте обесцвечивание раствора перманганата калия в первой пробирке, выпадение бурого осадка – во второй и позеленение раствора – в третьей. Объясните наблюдаемые явления:

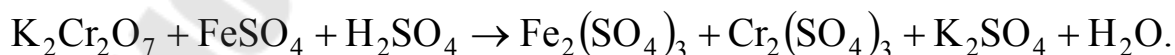


Расставьте коэффициенты в уравнениях, используя метод электронного баланса. Отметьте, как влияет реакция среды на восстановление перманганата калия.

### Опыт № 2

#### *Окислительные свойства дихромата калия $K_2Cr_2O_7$*

Внесите в пробирку 5–6 капель раствора дихромата калия, добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты и 2–3 микрошпателя сульфата железа (II). Объясните переход оранжевой окраски раствора в зеленую:

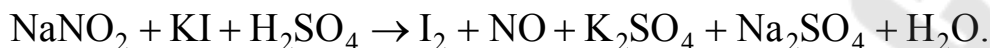


Расставьте коэффициенты в уравнении, используя метод электронного баланса.

### Опыт № 3

#### Окислительно-восстановительные свойства солей азотистой кислоты $\text{HNO}_2$

Внесите в пробирку 5–6 капель водного раствора йодида калия, добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты и 2–3 капли нитрита натрия. Наблюдайте выделение свободного йода и пузырьков газа:



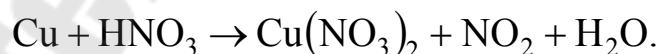
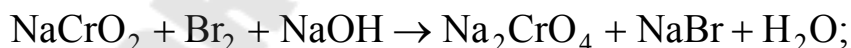
Внесите в пробирку 1 каплю водного раствора перманганата калия, добавьте 2–3 капли раствора серной кислоты и 2–3 капли нитрита натрия. Наблюдайте обесцвечивание раствора:



Расставьте коэффициенты в уравнениях, используя метод электронного баланса.

#### Контрольные вопросы

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными?
2. Что такое степень окисления атома?
3. Укажите степени окисления атомов в молекулах:  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ .
4. Напишите электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты по методу электронного баланса:



5. Назовите типичные окислители и восстановители.
6. Назовите основные типы ОВР.

## Лабораторная работа № 10

# ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### Теоретическая часть

Химические процессы, сопровождающиеся появлением электрического тока или вызываемые подводенной извне электрической энергией, называются **электрохимическими**.

**Гальванический элемент** – это система, в которой химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в электрическую энергию, т. е. протекание химических процессов вызывает появление электрического тока.

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов.

Как известно, кристалл любого металла можно представить как равновесную систему, состоящую из атомов, ионов и электронов (рис. 10.1).

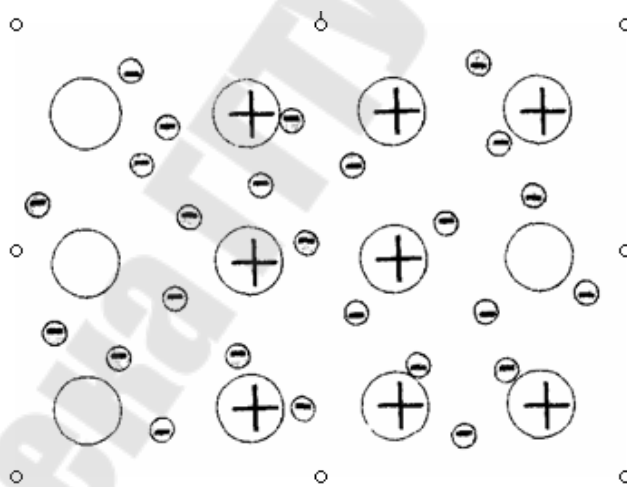
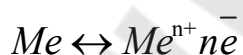


Рис. 10.1. Схема кристалла металла

Если металл привести в контакт с водой, то полярные молекулы воды вступят во взаимодействие с катионами поверхностного слоя металла. В результате катионы будут отторгнуты от кристаллической решетки металла и перейдут в раствор в гидратированном состоянии (рис. 10.2). В массе металла при этом будут оставаться электроны, которые создают в пограничном с жидкостью слое металла отрицательный электрический заряд.

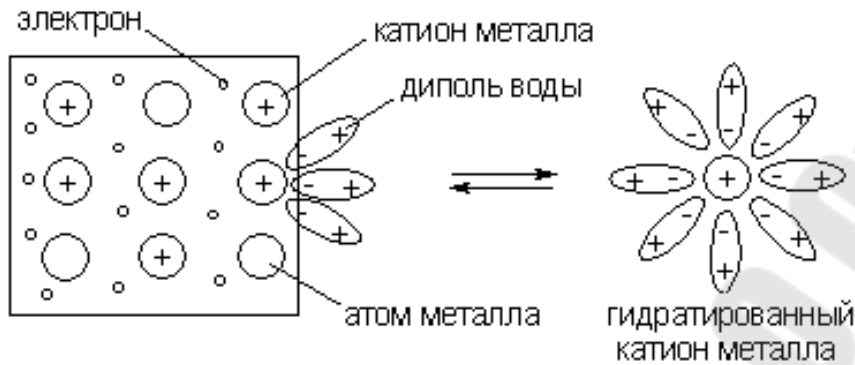
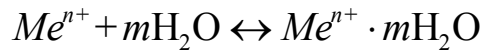


Рис. 10.2. Взаимодействие металла с водой

Перешедшие в раствор ионы  $Me^{n+}$  в непосредственной близости к его поверхности создают положительный электрический заряд. В результате образуется двойной электрический слой, имеющий диффузионное строение (рис. 10.3).

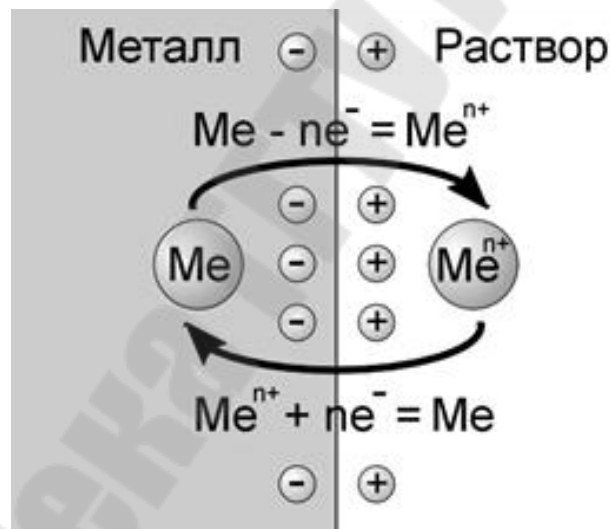
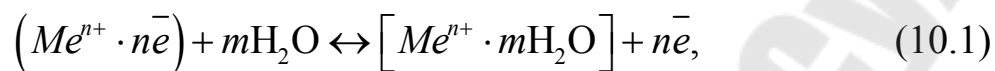


Рис. 10.3. Двойной электрический слой

Способность посылать ионы в раствор различна у различных металлов. Она зависит от количества энергии, необходимой для отрыва иона от кристаллической решетки металла, и количества энергии, выделяющейся при гидратации иона.

Отрицательные и положительные заряды на границе «металл – жидкость» обуславливают возникновение в пограничной области разности потенциалов, которую называют **электродным потенциалом металла**.

По мере перехода ионов в водную среду увеличивается отрицательный заряд металла и положительный заряд раствора, поэтому у поверхности металла все чаще и чаще катионы металла притягиваются обратно на металлическую пластину. Быстро наступающее равновесие можно изобразить следующей схемой:



где  $(Me^{n+} \cdot n\bar{e})$  – атом металла в кристаллической решетке;  $[Me^{n+} \cdot mH_2O]$  – гидратированный ион металла в растворе;  $n$  – валентность металла.

Если погрузить металл не в воду, а в раствор его соли, то активные металлы сохраняют способность посылать свои катионы в раствор, т. е. пластинка металла по-прежнему заряжается отрицательно. При погружении малоактивного металла в раствор с большой концентрацией ионов этого металла часть этих ионов будет переходить из раствора в кристаллическую решетку металла, заряжая его положительно (рис. 10.4).

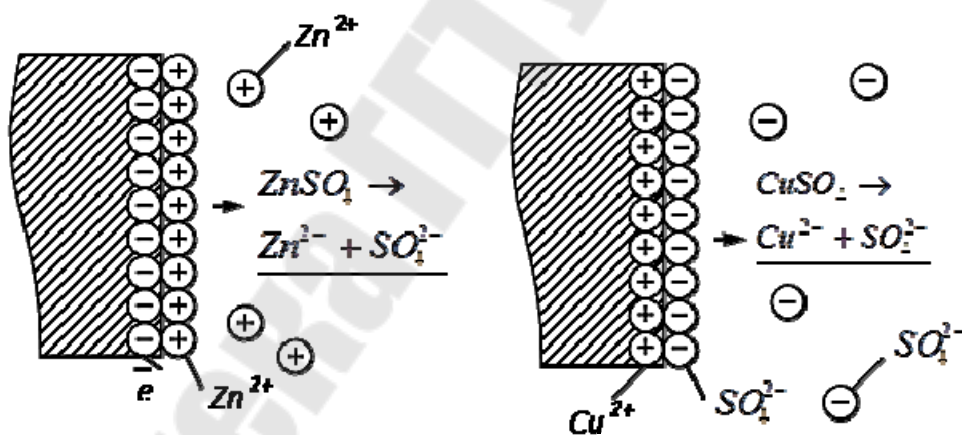


Рис. 10.4. Взаимодействие металлов с растворами солей

В этом случае также на границе «металл – раствор» возникает двойной электрический слой, а значит, и определенная разность потенциалов. Величина возникающего электродного потенциала зависит от свойств металла, концентрации ионов данного металла в растворе и от температуры. Однако измерить абсолютные значения электродных потенциалов не удастся. Поэтому их измеряют, сравнивая с другим таким же электродным потенциалом, величину которого ус-

ловно принимают за нуль. В качестве электрода-эталоны обычно используют водородный электрод (рис. 10.5). Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую рыхлым слоем мелкодробленой платины и опущенную в 2N раствор  $H_2SO_4$ , имеющий активную концентрацию ионов водорода  $[H^+]$ , равную 1 моль/л. Через этот раствор под давлением 1 атм при температуре 25 °С (298 К) пропускают газообразный водород, который в большом количестве адсорбируется платиной, в результате чего металлическая поверхность уподобляется поверхности твердого водорода. Газообразный водород, растворяясь в платине, частично диссоциирует на атомы в результате каталитического процесса, и в поверхностном слое устанавливается равновесие  $H_2 \leftrightarrow 2H$ .

В свою очередь, на границе «электрод – раствор» существует равновесие  $H \leftrightarrow H^+ + e^-$ . Катионы водорода переходят в раствор, а сам электрод заряжается отрицательно.

Возникающую при равновесии разность потенциалов между стандартным водородным электродом и раствором  $H_2SO_4$  называют потенциалом стандартного водородного электрода  $E_{H_2/2H^+}^0$  и условно принимают за нуль.

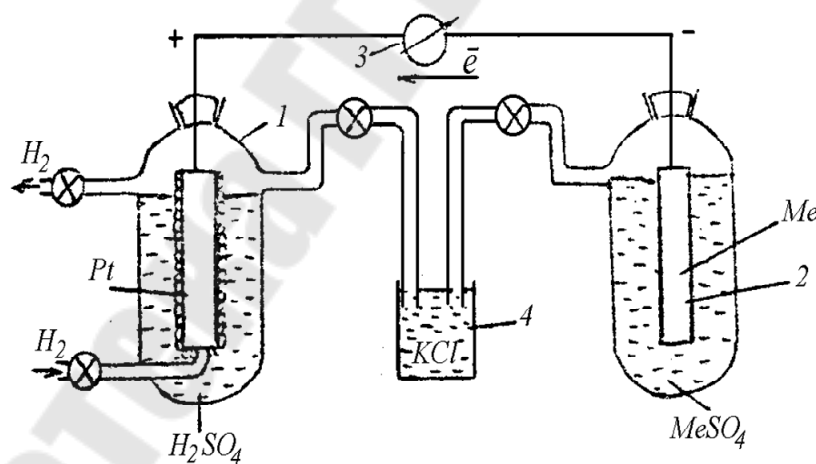


Рис. 10.5. Схема гальванического элемента для измерения стандартного электродного потенциала металла:

1 – стандартный водородный электрод; 2 – изучаемый металл; 3 – гальванометр; 4 – электролитический мостик

Для измерения электродных потенциалов составляют гальванический элемент, в котором одним электродом является взятый металл, опущенный в раствор его соли с концентрацией катионов  $[Me^{n+}] = 1$  моль/л,

а другим электродом – стандартный водородный электрод. Разность потенциалов между этим металлом и стандартным водородным электродом называется **стандартным потенциалом металла** ( $E_{Me/Me^{n+}}^0$ ).

Располагая металлы в порядке возрастания их  $E_{Me/Me^{n+}}^0$ , получают электрохимический ряд напряжений металлов (см. приложение, табл. П.1.4).

Ряд напряжений металлов характеризует химические свойства металлов:

1. Чем меньшую алгебраическую величину  $E_{Me/Me^{n+}}^0$  имеет металл, тем он химически активнее, т. е. легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов.

2. Каждый металл этого ряда, не разлагающий воду, способен вытеснить из растворов солей те металлы, которые стоят после него в ряду напряжений, т. е. имеют большую алгебраическую величину  $E_{Me/Me^{n+}}^0$ .

3. Водород может быть вытеснен из растворов кислот (кроме  $HNO_3$ ) только теми металлами, которые имеют отрицательные значения  $E_{Me/Me^{n+}}^0$ , т. е. стоят до него в ряду напряжений.

Электродный потенциал металла, погруженного в раствор его соли с концентрацией катионов  $[Me^{n+}]$ , не равной 1 моль/л, вычисляют по **уравнению Нернста**:

$$E_{Me/Me^{n+}}^0 = E_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+} \cdot mH_2O], \quad (10.2)$$

где  $[Me^{n+} \cdot mH_2O]$  – равновесная концентрация катионов металла в растворе;  $n$  – число электронов, участвующих в процессе.

**Пример.** Определить электродный потенциал цинковой пластины, погруженной в 0,001 М раствор  $ZnSO_4$ . Стандартный электродный потенциал цинка равен  $-0,76$  В:

$$E_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,76 + \frac{0,059}{2} (-3) = -0,878 \text{ В.}$$

Гальванический элемент образуют обычно два различных металла, погруженные в растворы их солей и отделенные друг от друга пористой перегородкой. Возникновение электрического тока в нем обусловлено разностью электродных потенциалов этих металлов. Рассмотрим принцип работы медно-цинкового гальванического элемента (рис. 10.6).



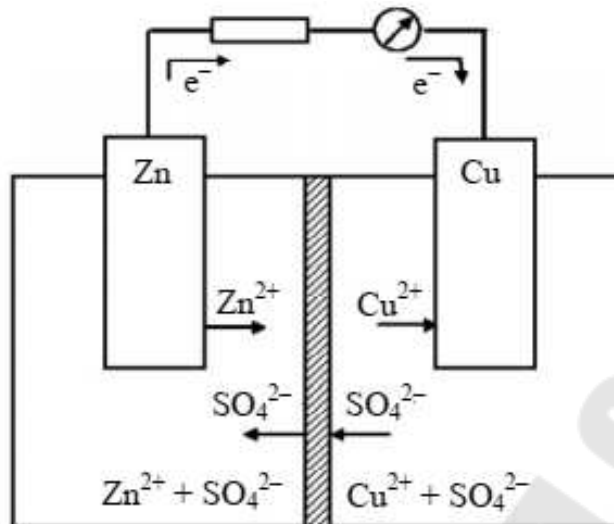
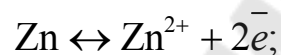
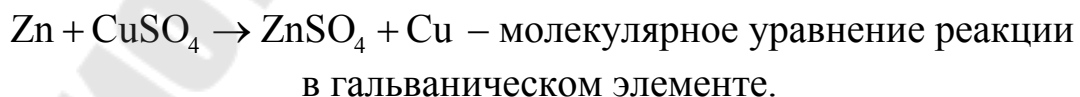
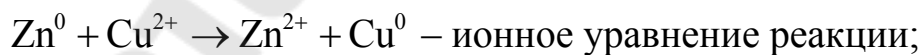


Рис. 10.6. Схема медно-цинкового гальванического элемента

Состояние равновесия для электродов выражается уравнениями:



Способность растворяться у цинка больше, чем у меди, поэтому и концентрация избыточных электронов на цинковом электроде будет больше. Если соединить электроды внешним проводником, то электроны с цинковой пластинки будут переходить на медную. Этот переход электронов нарушит равновесие (10.1) и новые ионы цинка перейдут в раствор, а на медном электроде будут восстанавливаться ионы меди из раствора ее соли:



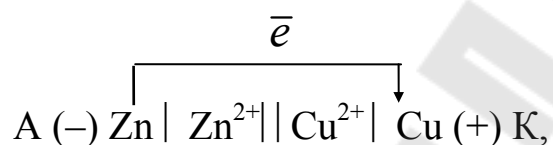
Однако если сосуды с растворами не соединены, то в растворе  $\text{ZnSO}_4$ , будут накапливаться катионы  $\text{Zn}^{2+}$ , а в растворе  $\text{CuSO}_4$  – анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , что препятствует дальнейшему протеканию процесса (явление концентрационной поляризации). Во избежание этого оба раство-

ра соединяют трубкой, заполненной раствором электролита, либо разделяют пористой перегородкой, способной пропускать ионы.

Электрод, на котором протекает процесс окисления (в данном случае цинк), называют **анодом** и обозначают буквой А. Он является источником электронов, поступающих во внешнюю цепь (для внешней цепи цинк является катодом).

Электрод, на котором происходит восстановление, называется **катодом** К. В рассматриваемом элементе катодом является медный электрод (для внешней цепи «медь – анод»).

Гальванический элемент изображается схемой, например:



где одна черта обозначает границу раздела между электродом и раствором; две черты – границу между растворами; в скобках – знаки полюсов, причем анод записывается слева, а катод – справа.

**Электродвижущая сила (ЭДС)  $E$**  любого гальванического элемента равна разности электродных потенциалов составляющих его металлов. ЭДС всегда положительная величина. При ее вычислении из потенциала катода вычитают потенциал анода, т. е. из более положительного потенциала вычитают менее положительный.

Например, ЭДС  $E$  медно-цинкового элемента, в котором эти металлы погружены в одномолярные растворы их солей, равна разности между стандартными потенциалами меди (катода) и цинка (анода), т. е.

$$E = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Очевидно, что, чем дальше расположены друг от друга в ряду напряжений два данных металла, тем большую ЭДС будет иметь составленный из них гальванический элемент.

Если электроды погружены в растворы их солей, концентрации которых отличаются от 1 моль/л, ЭДС такого элемента вычисляют как разность потенциалов катода и анода, рассчитанных по формуле Нернста (10.2).

**Пример.** Определить ЭДС гальванического элемента, составленного из цинка, опущенного в 0,01 М раствор  $\text{ZnSO}_4$ , и серебра, погруженного в 0,001 М раствор  $\text{AgNO}_3$ .

## Решение

1. Определяют по уравнению Нернста потенциалы цинкового и серебряного электродов:

$$E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,819 \text{ В (анод)};$$

$$E_{\text{Ag/Ag}^+} = +0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-3} = 0,623 \text{ В (катод)}.$$

2. Вычисляют ЭДС гальванического элемента:

$$E = E_{\text{Ag/Ag}^+}^0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = 0,623 - (-0,819) = 1,442 \text{ В}.$$

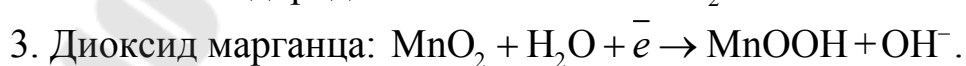
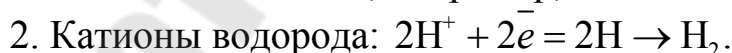
Величины ЭДС работающих гальванических элементов обычно меньше, чем рассчитанные, вследствие торможения протекающих электродных процессов. Торможение анодного процесса приводит к тому, что на аноде накапливаются ионы металла и потенциал анода становится менее отрицательным. Торможение катодного процесса вызывает накопление электронов и потенциал катода становится менее положительным.

Изменение потенциалов электродов при работе гальванического элемента называется **поляризацией**.

Наибольшее значение имеет торможение катодного процесса или **катодная поляризация**.

Процесс восстановления окислителя на катоде снимает с него избыточные электроны и тем самым уменьшает поляризацию. Этот процесс называется **катодной деполяризацией**. Окислители, принимающие электроны на катоде, являются **катодными деполяризаторами**.

Наиболее распространенными деполяризаторами являются:



## Экспериментальная часть

### Цель работы:

1. Ознакомиться с рядом напряжений металлов и выводами, вытекающими из него.

2. Ознакомьтесь с работой гальванического элемента и процессами, протекающими на электродах.

### Опыт № 1

#### *Взаимодействие металлов с разбавленными кислотами*

В три пробирки налейте по 2–3 мл 10%-го раствора серной кислоты. В одну поместите кусочек меди, во вторую – цинка, а в третью – магния. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций и дайте им объяснения.

### Опыт № 2

#### *Взаимодействие металлов с растворами солей*

В три пары пробирок налейте по 2–3 мл 0,5н растворов солей цинка, железа (II) и меди (II).

В пробирки с растворами солей железа и меди поместите по 1–2 гранулы цинка. Что происходит с поверхностью цинка? Напишите уравнения реакций.

В пробирки с растворами солей меди и цинка поместите очищенные железные опилки. Из каких растворов солей железо вытесняет металл? Напишите уравнения реакций.

В пробирки с растворами солей железа и цинка поместите медные стружки. Наблюдается ли вытеснение медью железа и цинка из растворов их солей?

Результаты наблюдений занесите в табл. 10.1: поставьте в таблице плюс (+), если катион вытесняется из раствора и минус (–), если реакция не происходит.

Таблица 10.1

#### Форма записей результатов наблюдений

Металлы	Соли		
	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Цинк	–		
Железо		–	
Медь			–

### Опыт № 3

#### *Гальванический элемент с деполяризатором – катионом металла*

Соберите прибор, изображенный на рис. 10.7.

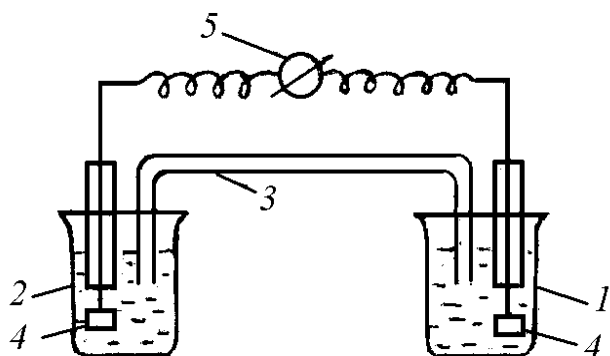


Рис. 10.7. Гальванический элемент:  
 1, 2 – стаканы; 3 – электролитический мостик;  
 4 – электроды; 5 – гальванометр

Один из батарейных стаканов наполните на  $\frac{2}{3}$  объема 1 М раствором сульфата меди и опустите в него медную пластинку, а второй – 1 М раствором сульфата цинка и опустите в него цинковую пластинку. Стаканы соедините электролитическим мостиком, заполненным раствором хлорида калия в агар-агаре. Обе пластинки соедините проводником с гальванометром. Наблюдайте отклонение стрелки гальванометра. Составьте схему гальванического элемента, укажите процессы, происходящие на электродах при его работе.

### Контрольные вопросы

1. Объясните механизм образования двойного электрического слоя на границе «металл – жидкость».
2. Что называется электродным потенциалом металла?
3. Назначение и устройство водородного электрода.
4. Что называется стандартным электродным потенциалом?
5. Ряд напряжений металлов и выводы из него.
6. Объясните устройство и принцип действия гальванического элемента.
7. Какой металл будет отрицательным и какой – положительным полюсом гальванического элемента, состоящего из никелевого и серебряного электродов, погруженных в растворы их солей?

## Лабораторная работа № 11

### ЭЛЕКТРОЛИЗ

#### Теоретическая часть

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита, называются **электролизом**.

При электролизе используют два вида электродов:

1) инертные электроды, т. е. нерастворимые, неактивные – электролиз протекает на их поверхности (уголь, графит, Pt, Au, Ag);

2) активные электроды, сами принимают участие в процессе электролиза (растворяются, расходуются при электролизе). Обычно растворимым бывает анод. В качестве активных электродов могут быть металлы неактивные и средней активности. Металлы высокой активности (Li–Al) не могут использоваться в качестве активных электродов.

Подключим к инертным электродам электролитической ванны, заполненной водным раствором  $\text{CuCl}_2$ , источник постоянного электрического тока (рис. 11.1).

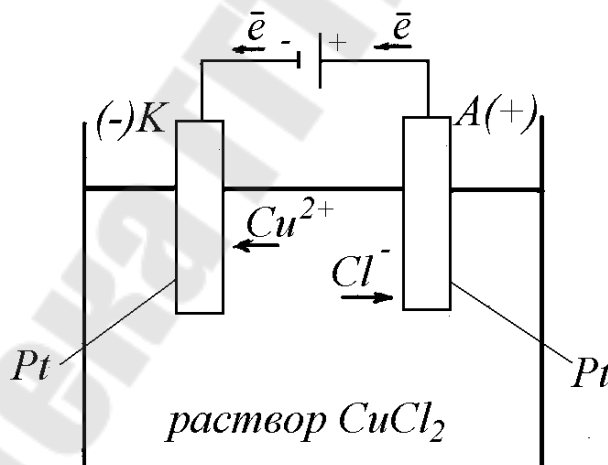


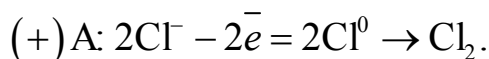
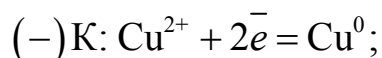
Рис. 11.1. Схема электролиза

Этот источник тока можно рассматривать как «насос», «перекачивающий» электроны с анода (+) на катод (-). Появление избытка электронов на катоде и их недостаток на аноде вызывает упорядоченное движение ионов в растворе электролита:

а) положительно заряженные ионы-катионы  $\text{Cu}^{2+}$  перемещаются к катоду;

б) отрицательно заряженные ионы-анионы  $\text{Cl}^-$  перемещаются к аноду.

Это завершается восстановительным процессом на катоде и окислительным – на аноде:

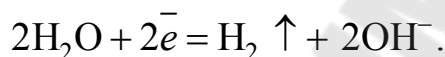


Характер этих процессов определяется в основном природой электролита и электродов.

Так, на катоде могут протекать следующие процессы:

а) восстановление катионов из электролита до нейтральных атомов:  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ ;

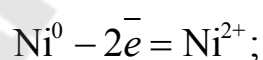
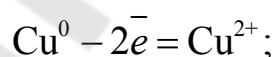
б) восстановление молекул воды:



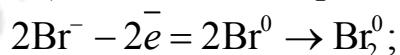
Восстанавливаются в первую очередь катионы, имеющие большую алгебраическую величину электродного потенциала, т. е. менее активные. Играет роль также концентрация ионов в растворе (чем она больше, тем легче катионы восстанавливаются).

На аноде могут протекать следующие процессы:

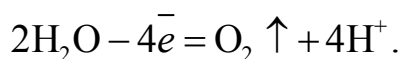
а) растворение (окисление) металла анода. В этом случае электрод называют растворимым:



б) разряд (окисление) анионов электролита:



в) окисление молекул воды:



Легче всего окисляются анионы, имеющие меньшую алгебраическую величину электродного потенциала.

## Электролиз растворов электролитов с нерастворимыми электродами

Особенностью электролиза растворов является наличие в них наряду с ионами электролита молекул воды, которые участвуют в процессах, протекающих на электродах.

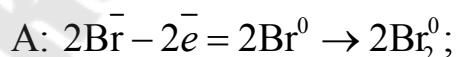
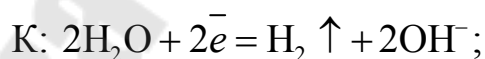
В зависимости от величины электродного потенциала металла и природы солеобразующей кислоты электролиз водных растворов солей металлов протекает по-разному. Необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Из анионов электролитов в первую очередь разряжаются анионы бескислородных кислот ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  и т. д., кроме  $\text{F}^-$ ), так как приобретенные ими электроны удерживаются слабее, чем собственные электроны кислорода в молекулах воды.

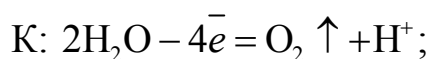
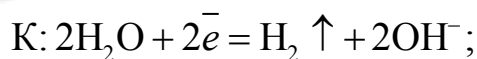
2. Анионы кислородосодержащих кислот ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и т. д.) в присутствии воды не разряжаются: электроны в них связаны прочнее, чем в молекулах воды, которые и разряжаются в первую очередь.

3. Катионы металлов высокой активности, имеющих небольшую ( $-3,02 \dots -1,66$  В) величину электродного потенциала («активные металлы»), в частности, Li–Al, на катоде не восстанавливаются, так как катодный потенциал разряда их больше, чем воды, которая и восстанавливается в первую очередь. Например, электролиз растворов KBr и  $\text{NaNO}_3$  протекает по схемам:

а) KBr:



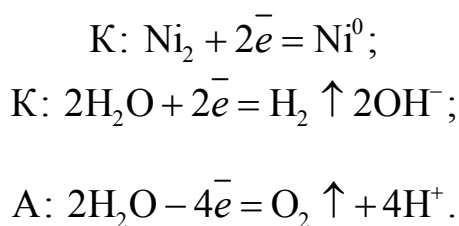
б)  $\text{NaNO}_3$ :



4. Катионы металлов средней активности, расположенных в ряду напряжений после алюминия до водорода (Mn–Pb), восстанавливаются наравне с молекулами воды (вследствие перенапряжения водород как бы смещается в ряду напряжений в область более отрицательных значений электродных потенциалов).

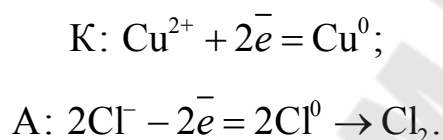


Например, электролиз раствора  $\text{NiSO}_4$  протекает по схеме:



5. Катионы неактивных металлов, имеющих положительные значения электродных потенциалов ( $\text{Cu}-\text{Au}$ ), восстанавливаются в первую очередь, так как имеют меньший, чем у воды, катодный потенциал разряда.

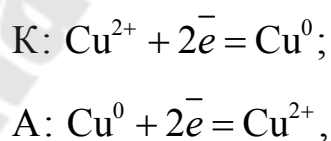
Например, электролиз раствора  $\text{CuCl}_2$  протекает по схеме:



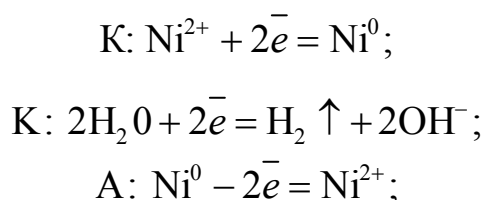
### **Электролиз растворов электролитов с растворимым анодом**

В этом случае источником электронов, поступающих во внешнюю цепь, служат не анионы электролита (как при электролизе с нерастворимыми электродами), а металл анода, который «отдает» электроны источнику постоянного тока, а сам в виде катионов переходит в раствор.

Например, электролиз раствора  $\text{CuSO}_4$  с медным анодом протекает по схеме:



т. е. металл с анода переносится на катод. Электролиз раствора  $\text{NiSO}_4$  с никелевым анодом протекает по схеме:

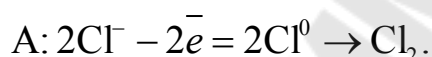
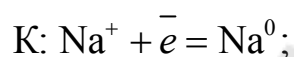


Электролиз растворов с растворимым анодом широко используется в технике (гальваностегия, рафинирование металлов, гальванопластика и др.).

### Электролиз расплавов

Электрический ток, как известно, является наиболее мощным окислителем и восстановителем.

Катионы таких активных металлов, как щелочные, щелочно-земельные, алюминий, не способные восстанавливаться из водных растворов их соединений, в основном могут быть восстановлены из расплавов этих соединений (пироэлектрометаллургический способ получения металлов). Например, при электролизе расплава NaCl протекают следующие процессы:



Так, свободный фтор, анионы которого химическим путем окислить невозможно, получают электролизом расплавов фторидов металлов.

Если электролизу подвергается расплав, содержащий катионы различных металлов, последовательность их восстановления определяется величиной электродных потенциалов этих металлов; в первую очередь восстанавливаются катионы металла, обладающего большим значением электродного потенциала.

### Количественные законы электролиза

Связь между массой выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества определяется двумя законами Фарадея.

1. Массы веществ, выделившихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит, и не зависят от других факторов:

$$m = K_{\text{Э}} \cdot Q = K_{\text{Э}} \cdot I \cdot \tau$$

где  $K_{\text{Э}}$  – электрохимический эквивалент, равный массе вещества, выделившегося при прохождении 1 кулона электричества;  $I$ ,  $\tau$  – соответственно, сила тока, А, и время, с.

Для выделения 1 эквивалентной массы любого вещества необходимо затратить 96500 Кл. Эту величину называют числом Фарадея  $F$ .

Следовательно,  $K_{\text{Э}} = \frac{m_{\text{Э}}}{F}$ , и масса выделившегося вещества будет равной:

$$m = \frac{m_{\text{Э}} \cdot I \cdot \phi}{96500},$$

где  $m$  – масса вещества, выделившегося на электроде, г;  $m_{\text{Э}}$  – эквивалентная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль.

2. Одинаковые количества электричества выделяют при электролизе на электродах эквивалентные массы различных веществ:

$$\frac{m_1}{m_{\text{Э}1}} = \frac{m_2}{m_{\text{Э}2}} = \dots = \frac{m_n}{m_{\text{Э}n}}.$$

Если на электродах выделяются газообразные вещества, то объем выделившегося газа:

$$V_0 = \frac{V_{\text{Э}} \cdot I \cdot \phi}{96500},$$

где  $V_{\text{Э}}$  – эквивалентный объем газа, л/моль.

Показателем эффективности использования электроэнергии при электролизе является выход по току  $\eta$ :

$$\eta = \frac{m_{\text{ф}}}{m} 100 \% = \frac{m_{\text{ф}} \cdot 96500}{m_{\text{Э}} \cdot I \cdot \tau} 100 \%,$$

где  $m_{\text{ф}}$  – фактически выделившаяся масса вещества, г;  $m$  – теоретически возможная выделившаяся масса вещества, г.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** ознакомиться с основными процессами электролиза с нерастворимыми и растворимыми электродами.

## Опыт № 1

### Электролиз водного раствора NaCl с нерастворимыми электродами

Опыт проводят на установке, схема которой показана на рис. 11.2.

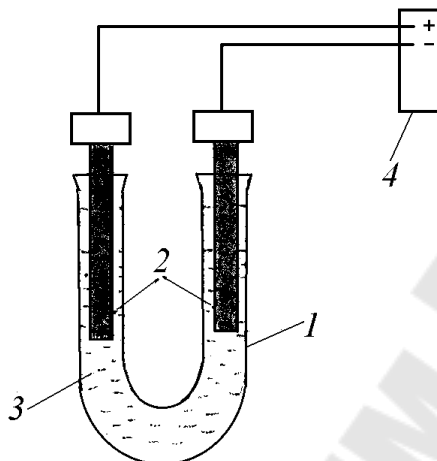


Рис. 11.2. Схема установки для электролиза:  
1 – электролизер (U-образная трубка); 2 – графитовые электроды;  
3 – раствор электролита; 4 – выпрямитель тока

В электролизер налейте до половины раствор NaCl, добавьте в анодное и катодное пространства по 2–3 капли индикатора (фенолфталеина). Вставьте в оба колена трубки графитовые электроды и присоедините их к выпрямителю. После этого включите выпрямитель в сеть и пропускайте ток в течение 5 мин. Отметьте изменение окраски в обоих коленах электролизера. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе водного раствора NaCl. Что выделится на катоде и аноде? Объясните изменение окраски индикатора в катодном и анодном пространствах электролизера.

## Опыт № 2

### Электролиз водного раствора соли двухвалентной меди с нерастворимыми электродами

Заполните электролизер водным раствором CuSO<sub>4</sub>. В оба колена электролизера опустите графитовые электроды и пропускайте постоянный ток в течение 8–10 мин. Наблюдайте появление на катоде налета меди. Что при этом выделяется на аноде? Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах.

Омедненный катод оставьте для проведения опыта № 3.

### Опыт № 3

#### *Электролиз раствора сульфата меди с растворимым (медным) анодом*

Присоедините графитовый электрод к отрицательному полюсу выпрямителя. Этот электрод является катодом. В качестве анода используйте омедненный угольный электрод предыдущего опыта. Присоедините его к положительному полюсу выпрямителя. Пропускайте ток в течение 8–10 мин. Что при этом наблюдается? Какие процессы протекают у анода и катода? Напишите уравнения реакций.

#### Контрольные вопросы

1. Что называется электролизом?
2. Сформулируйте 3 правила катодного восстановления и 2 правила анодного окисления электролиза с нерастворимыми электродами.
3. В чем отличие процессов электролиза с нерастворимыми и растворимыми электродами?
4. Составьте схемы электролиза с нерастворимыми электродами водных растворов следующих солей:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ .
5. В какой последовательности будут выделяться на катоде металлы при электролизе раствора, содержащего ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ?
6. Сущность и применение электролиза расплавов солей активных металлов.

## Лабораторная работа № 12

# КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

### Теоретическая часть

**Коррозией** называется химическое или электрохимическое разрушение металлов и сплавов в результате их взаимодействия с окружающей средой. Коррозионными процессами являются ржавление железа на воздухе, разрушение подводных и подземных металлических конструкций и коммуникаций, разъедание металлов кислотами и т. д.

Коррозия протекает самопроизвольно, так как энергия, затраченная на получение металлов из природных соединений, накапливается в них как свободная энергия Гиббса  $\Delta G$ . Свободная энергия Гиббса делает металлы химически активными веществами, переходящими в результате взаимодействия с окружающей средой в состояние положительно заряженных ионов:



В основе коррозионного разрушения металлов лежат сложные физико-химические процессы, протекающие на границе металла с внешней средой.

По характеру коррозионных разрушений металлов различают следующие виды коррозии: 1) равномерная; 2) пятнистая; 3) точечная; 4) межкристаллитная; 5) растрескивающая; 6) селективная (рис. 12.1).

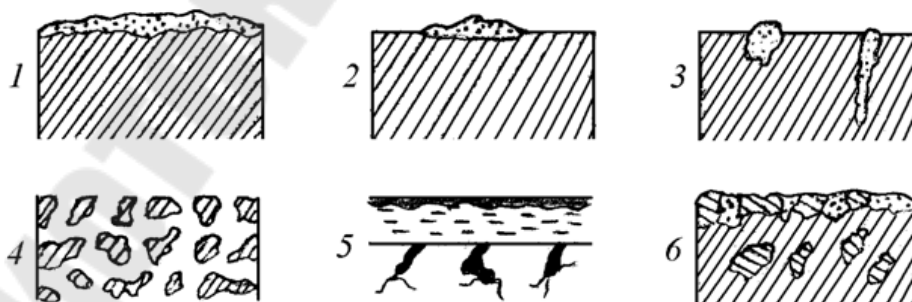


Рис. 12.1. Виды коррозии

По механизму протекания различают два основных типа коррозии: 1) химическую; 2) электрохимическую.

## Химическая коррозия

Химическая коррозия протекает в средах, не проводящих электрический ток, и может быть газовой или жидкостной. Химическая газовая коррозия вызывается действием на металл сухих газов:  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$  и т. д. Она протекает на сухой поверхности металла и особенно интенсивно при повышенной температуре. Химической газовой коррозии подвергаются электронагревательные устройства, лопасти турбин, котельные установки, арматура топок, печей и т. д. Скорость коррозии зависит от температуры и состава газовой среды, состояния поверхности металла (пыльная и шероховатая поверхность разрушается интенсивнее) и др. Например, газовая коррозия углеродистой стали при 300–600 °С сопровождается образованием пористого слоя окалины, состоящей из оксидов  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ , которая не препятствует дальнейшему протеканию коррозии. В этом случае возможно протекание реакции обезуглероживания стали:  $Fe_3C + O_2 = 3Fe + CO_2 \uparrow$ , что приводит к потере прочности. Химической газовой коррозии в меньшей степени подвергаются алюминий, титан и хром, так как на поверхности этих металлов имеются очень плотные и эластичные оксидные пленки. Разрушение этих пленок может быть вызвано действием агрессивных ионов с очень малым радиусом, например,  $Cl^-$ .

Химическая жидкостная коррозия металлов протекает в жидких неэлектролитах: бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, жидких топливах (мазут, керосин, бензин, нефть) и т. д. Коррозия в неэлектролитах сводится к химической реакции металла с активным компонентом. Известно, например, что в нефти и продуктах ее перегонки содержится до 5 % серы и ее соединений, активно взаимодействующих с металлами. Так, при химической жидкостной коррозии стали коррозионное разрушение может быть вызвано сероводородом по уравнению  $H_2S + Fe = FeS + H_2 \uparrow$ .

## Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия металлов протекает в средах, проводящих электрический ток. Большинство коррозионных процессов носит электрохимический характер, например, коррозия металлов в атмосферных условиях, коррозия металлических конструкций, находящихся в земле, грунтовых водах, морской воде и т. д.

*Основные условия возникновения электрохимической коррозии:*

- 1) химическая неоднородность металла;
- 2) контакт различных металлов;
- 3) различный доступ кислорода к поверхности металла или сплава;
- 4) наличие неоднородных оксидных пленок, смазки и пыли на поверхности детали;
- 5) различные температуры, скорости движения электролита у поверхности металла.

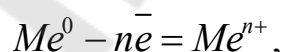
*Различают следующие виды электрохимической коррозии:*

- 1) гальванокоррозия;
- 2) электрокоррозия.

### **Гальванокоррозия**

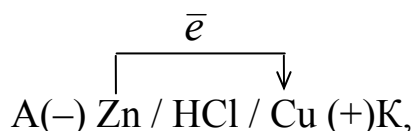
Гальванокоррозия возникает не только при контакте двух различных металлов в среде электролита (макрокоррозия), но и на различных участках одного и того же металла при наличии примесей (микрокоррозия). Согласно теории электрохимической коррозии, при соприкосновении двух металлов с раствором электролита или одного металла с примесями на поверхности возникает макрогальванический элемент (макрогальванопара) или, соответственно, множество микрогальванических элементов (микрогальванопар).

Металл или участки металла с более отрицательными значениями электродных потенциалов окажутся анодами и будут окисляться:

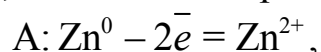


а на металлах (участках металла) с более положительными значениями электродных потенциалов будет происходить восстановление окислителя из окружающей среды.

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии на примере контактной коррозии, возникающей в результате соприкосновения цинка и меди в растворе HCl. При таком контакте возникает гальванический элемент (гальванопара):

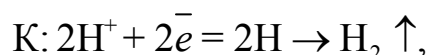


в котором анодом является цинк, так как его стандартный электродный потенциал равен  $-0,76 \text{ В}$ , а  $\text{Cu} - +0,34 \text{ В}$ . На аноде происходит процесс окисления:



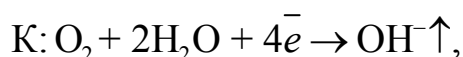


и цинк растворяется. Катодом является медь. На катоде в кислой среде происходит процесс восстановления ионов водорода:



т. е. коррозия с водородной деполяризацией.

В нейтральной и щелочной средах на катоде протекает процесс восстановления кислорода, растворенного в воде:

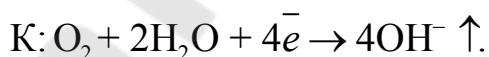


т. е. коррозия с кислородной деполяризацией.

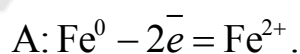
Коррозия с кислородной деполяризацией – самый распространенный случай коррозии (в грунте, атмосфере, нейтральных солевых средах и т. д.).

### Электрокоррозия

**Электрокоррозия** – это электрохимическая коррозия, возникающая под действием блуждающих токов. Источниками блуждающих токов могут быть все источники постоянного тока и все потребители (рельсовые пути трамвайных линий, силовые шины в электролизных цехах и т. д.) вследствие недостаточной их изоляции. Участки входа блуждающего тока в подземное сооружение (катоды) не разрушаются, на них происходит процесс восстановления растворенного в воде кислорода:



В местах выхода блуждающего тока (анодах) подземное сооружение разрушается:



### Экспериментальная часть

**Цель работы:** ознакомиться с процессами, происходящими при электрохимической коррозии.

#### Опыт № 1

##### *Образование микрогальванопар в кислой среде*

Поместите в пробирку кусочек гранулированного цинка и при-

лейте 3–5 мл 2 М серной кислоты. Обратите внимание на медленное выделение водорода. Прилейте в пробирку несколько капель 0,5н раствора сульфата меди. Что наблюдается? Составьте схему образующейся гальванопары и объясните наблюдаемые явления.

### Опыт № 2

#### *Коррозия при контакте различных металлов*

Налейте в пробирку 5–6 мл 0,1н серной кислоты и опустите в нее медную проволоку. Что наблюдается? Выньте медную проволоку из пробирки и поместите на ее место цинковую гранулу. Что наблюдаете? Через 2–3 мин вновь опустите в пробирку медную проволоку таким образом, чтобы она соприкасалась с гранулой.

Объясните наблюдаемые явления и составьте схему образующейся гальванопары.

### Опыт № 3

#### *Коррозия железа в нейтральной среде при участии кислорода*

В плоскодонную колбу на 25–50 мл поместите обезжиренные ацетоном и промытые дистиллированной водой чугунные или стальные опилки и смочите их 3%-м раствором хлорида натрия. Колбу закройте резиновой пробкой с изогнутой вниз стеклянной трубкой, свободный конец которой погрузите в стакан с дистиллированной водой (рис. 12.2.)



Рис. 12.2. Схема установки

Через некоторое время отмечается подъем воды в трубке. Почему это происходит? Составьте уравнения происходящих коррозионных процессов. Чем данный процесс отличается от коррозии железа в кислой среде? Как в этом случае среда влияет на коррозию?

## Опыт № 4

### Коррозия стали

Очистите стальную пластинку наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой и осушите фильтровальной бумагой. Затем на пластинку нанесите одну каплю реактива, полученного при смешивании 5 мл 3%-го раствора хлорида натрия, 0,5 мл 0,5н раствора гексацианоферрата калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  и 2–3 капли 0,1%-го раствора фенолфталеина. Наблюдайте появление синего окрашивания в центре капли и малинового окрашивания по ее окружности. Объясните наблюдаемые явления и составьте схему образующейся гальванопары.

### Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия металлов? Какие виды коррозии Вы знаете?
2. Как будет протекать коррозия железа в кислой среде:
  - а) частично покрытого медью;
  - б) частично покрытого цинком?
3. Какие процессы протекают на поверхности стального листа во влажном воздухе?
4. Какому виду коррозии подвергается стальная деталь с медными заклепками на воздухе?

## ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

### Теоретическая часть

Меры борьбы с коррозией – актуальная задача современной техники. Главное внимание в борьбе с наиболее распространенным видом коррозии – электрохимической – направлено на то, чтобы исключить возникновение макро- и микрогальванических пар.

Рассмотрим основные методы защиты металлов от коррозии.

#### 1. Защитные покрытия.

Они, в свою очередь, подразделяются на три вида:

а) химические – это искусственно создаваемые пленки различного состава (оксидирование, фосфатирование, цементация, азотирование, цианирование и т. д.);

б) неметаллические – краски, лаки, эмали, покрытие полимерными материалами;

в) металлические – бывают анодные и катодные в зависимости от химической природы металлов.

Если покрытие осуществляют металлом, имеющим меньшее значение стандартного электродного потенциала  $E_{Me/Me^{n+}}^0$ , чем покрываемый металл, то покрытие называется **анодным** (например, оцинкованное железо). При нарушении целостности этого покрытия в присутствии электролита (атмосферная влага, кислоты, соли и т. д.) образуется гальванопара, в которой роль анода играет металл с меньшим значением  $E_{Me/Me^{n+}}^0$ , т. е. цинк. В результате покрытие будет разрушаться, а основной металл (железо) остается защищенным до тех пор, пока не будет разрушен весь защитный слой.

Если же металл покрытия имеет большее значение  $E_{Me/Me^{n+}}^0$ , чем основной металл (т. е. более активный металл покрывают менее активным), то покрытие называют **катодным** (например, луженое железо). При нарушении целостности покрытия разрушается защищаемый металл (железо), а металл покрытия (олово) остается неизменным.

#### 2. Воздействие на среду с целью снижения ее коррозионной активности.

Обработку коррозионной среды проводят в основном введением специальных веществ, замедляющих коррозию (ингибиторов). По характеру защитного действия ингибиторы подразделяются на анодные, катодные и органические.

**Анодные ингибиторы** – это вещества, являющиеся окислителями (хроматы, дихроматы, нитриты). Они образуют на анодной поверхности металла или сплава пассивные оксидные пленки ( $\delta \sim 0,1$  мкм) и уменьшают скорость его растворения.

К **катодным ингибиторам** относятся вещества, тормозящие отдельные стадии катодного процесса. Они либо снижают концентрацию кислорода в растворе (например,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), либо сокращают поверхность катодных участков (например,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) за счет образования нерастворимых гидроксидов  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , которые, осаждаясь на поверхности металла, изолируют катодные участки.

**Органические ингибиторы** (альдегиды, аминосоединения и т. д.) адсорбируются на катодных и анодных участках металла, тем самым изолируя их активную поверхность.

3. *Изменение состава или структуры металла.* С одной стороны, применение чистых металлов предотвращает образование гальванических пар и замедляет коррозию. С другой стороны, легирующие добавки (Ni, Cr, Ti, V и др.) могут существенно повысить коррозионную стойкость металлов. Например, сталь, содержащая 0,12 % C, 18 % Cr, 10 % Ni и до 1,5 % Ti, становится нержавеющей (сталь 12X18H10T).

4. *Электрохимическая защита.*

Делится на следующие виды:

**А. Протекторная защита (рис. 13.1).**

К защищаемому сооружению присоединяют более активный в данной среде металл, который выполняет роль анодного протектора и испытывает разрушение, а защищаемый объект (катод) остается неизменным. Протектор периодически возобновляется. Этот метод применяют для защиты от коррозии лопастей турбин, подводных частей кораблей, химической аппаратуры и др.

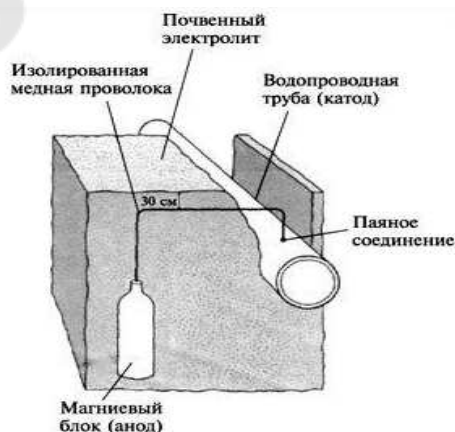
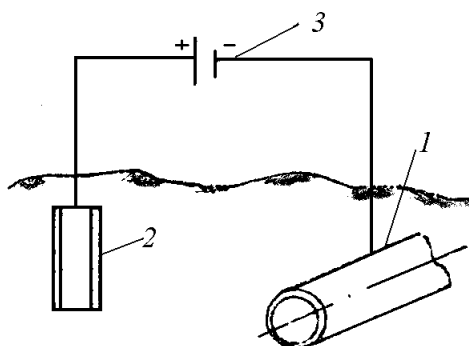


Рис. 13.1. Схема протекторной защиты

### **Б. Катодная электрозащита (рис. 13.2).**



*Рис. 3.2.* Схема катодной электрозащиты:  
1 – защищаемое сооружение; 2 – ненужный металл (анод);  
3 – источник постоянного тока

Защищаемое металлическое сооружение присоединяют к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, а к положительному полюсу – кусок ненужного металла. Металл сооружения, получая электроны от внешнего источника, становится катодом и, следовательно, не разрушается. Разрушению подвергается кусок ненужного металла (анод), отдающий электроны внешнему источнику тока. Катодную электрозащиту обычно применяют для защиты сооружений из черных металлов, находящихся в нейтральных средах, содержащих кислород (подземные трубопроводы, опоры ЛЭП и др.).

#### ***В. Анодная электрозащита.***

Защищаемый объект подключают к положительному полюсу источника постоянного тока, т. е. искусственно делают анодом. Растворение защищаемого металла сначала увеличивается, но затем при достижении определенного значения потенциала наступает пассивное состояние вследствие образования защитной оксидной пленки (если среда не содержит депассиваторов). Для поддержания в последующем пассивного состояния требуется незначительная плотность анодного тока.

#### ***5. Создание рациональных конструкций.***

Эффективным методом борьбы с коррозией является рациональное конструирование металлических сооружений, в которых до минимума сведены неблагоприятные в коррозионном отношении контакты металлов и воздействия иных вызывающих коррозию факторов (скопление грязи, влаги, неоднородной оксидной пленки на поверхности металла).

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** ознакомиться с некоторыми способами защиты металлов от коррозии.

### Опыт № 1

#### *Анодное и катодное покрытия*

В два стакана емкостью 50 мл налейте по 10 мл 3%-го раствора хлорида натрия и добавьте по 5–6 капель раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В один стакан опустите пластинку оцинкованного железа, а в другой – пластинку луженого железа, предварительно сделав на их поверхности в отдельных местах глубокие царапины. Что наблюдается? Какой образец быстрее подвергается коррозии?

Объясните результаты опыта, составьте схему действия образующихся коррозионных гальванических пар.

### Опыт № 2

#### *Протекторная защита*

В два стакана емкостью 50 мл налейте по 10 мл 0,2–0,4 н раствора уксусной кислоты и добавьте по 5–6 капель KI. В один стакан поместите образцы цинка и свинца в контакте друг с другом, а в другой стакан – один свинец. Где быстрее появится золотисто-желтое окрашивание, обусловленное образованием иодида свинца? Объясните результаты опыта. Составьте схему действия образующейся гальванопары.

### Опыт № 3

#### *Катодная электрозащита*

Налейте в прибор для электролиза (см. лабораторную работу № 10) 3%-й раствор хлорида натрия и добавьте 8–10 капель раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Угольный электрод (анод) подключите к положительному полюсу источника постоянного тока. В качестве катода используйте стальной (нелегированный) стержень, который соедините с отрицательным полюсом источника. Пропускайте электрический ток. Для сравнения другой такой же образец опустите в стакан емкостью 200 мл, куда предварительно налейте 50 мл того же электролита и добавьте 5–6 капель раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Что наблюдается? Где быстрее развивается коррозия? Объясните результаты.

## Опыт № 4

### *Применение ингибиторов*

В три пробирки налейте по 5 мл 1н раствора соляной кислоты. В одну из них поместите кусочек цинка, в другую – железные стружки, в третью – гранулу алюминия. Если реакция протекает медленно, пробирки подогрейте. Когда выделение водорода станет интенсивным, добавьте в каждую из пробирок немного уротропина. Какой наблюдается эффект? Во всех ли случаях уротропин является активным ингибитором?

### **Контрольные вопросы**

1. Какие существуют методы защиты от коррозии? Охарактеризуйте каждый из них.
2. Что такое анодное и катодное покрытия? Приведите примеры.
3. Что такое ингибиторы? В каких случаях их применяют?
4. Приведите примеры электрохимической защиты в промышленности.
5. Протекает интенсивнее коррозия железа:
  - а) луженого;
  - б) оцинкованного?
6. Составьте схемы работы гальванопар.



## Лабораторная работа № 14

# ОТНОШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ К ВОДЕ, КИСЛОТАМ И ЩЕЛОЧАМ

### Теоретическая часть

Важнейшими химическими свойствами металлов являются их отношение к воде, водным растворам кислот и щелочей.

По химической активности (см. табл. П.1.4 приложения) все металлы  $Me$  можно разделить на 3 группы:

- $Me$  высокой активности ( $Li$ – $Al$ );
- $Me$  средней активности (после  $Al$  и до  $H_2$ );
- $Me$  неактивные (после  $H_2$ ).

#### 1. Отношение металлов к воде.

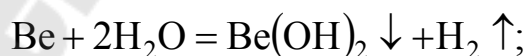
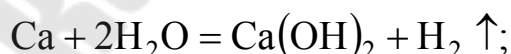
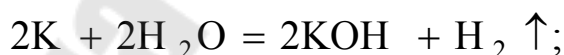
При взаимодействии металлов с водой при комнатной температуре наблюдаются следующие случаи:

1) металлы восстанавливают водород из воды, образуя растворимые гидроксиды (щелочи) или малорастворимые гидроксиды по следующей схеме:

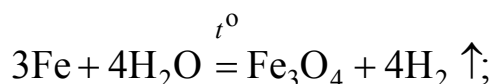
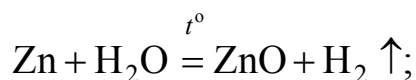


где  $n$  – валентность  $Me$ .

Эти реакции свойственны для всех металлов от  $Li$  до  $Al$  включительно ( $Al$  должен быть очищен от оксидной пленки или нагрет):



2) металлы, расположенные в ряду напряжений между  $Al$  и  $H_2$  ( $Me$  средней активности), реагируют с водой при температурах  $500$ – $700$  °С, т. е. реагируют с перегретым водяным паром, образуя оксид и выделяя водород. Например:

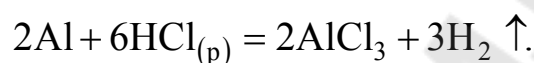
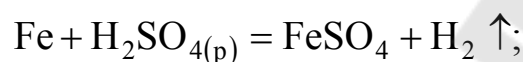


3) металлы, расположенные в ряду напряжений после  $H_2$  (неактивные  $Me$ ) вытеснить водород из воды не могут ни при каких условиях.

2. *Отношение металлов к разбавленным кислотам (кроме азотной).*

Основным фактором оценки отношения металлов к разбавленным кислотам (кроме азотной) является их положение в табл. П.1.4 приложения:

1) металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, т. е. имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов ( $E^0_{Me/Me^{n+}} < 0$ ), растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода. Например:

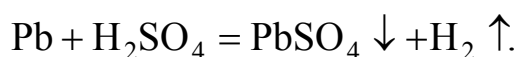


В качестве окислителя при этом выступает ион водорода  $H^+$  в молекулах кислот;

2) металлы, имеющие положительные значения стандартных электродных потенциалов ( $E^0_{Me/Me^{n+}} > 0$ ), с разбавленными кислотами не взаимодействуют. К числу таких металлов относятся: Au, Ag, Cu, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, а также Cu, Hg, Bi. Например:



Однако следует иметь в виду, что рядом напряжений следует пользоваться с учетом особенностей рассматриваемых реакций. Так, свинец ( $E^0_{Pb/Pb^{2+}} = -0,14$  В) практически не растворяется в разбавленной соляной и серной кислотах вследствие образования на его поверхности нерастворимых хлоридной и сульфатной пленок (происходит пассивирование):



3. *Отношение металлов к разбавленной азотной кислоте.*

Азотная кислота обладает ярко выраженной окислительной активностью. Роль окислителя в ней выполняет не ион  $H^+$ , а ион  $NO_3^-$ ,

$\left( \overset{+5}{\text{N}} \right)$ , поэтому водород из азотной кислоты не вытесняется.

В зависимости от активности  $Me$ , реагирующего с разбавленной  $\text{HNO}_3$ , восстановление  $\left( \overset{+5}{\text{NO}_3} \right)^-$  идет по схеме на рис. 14.1.

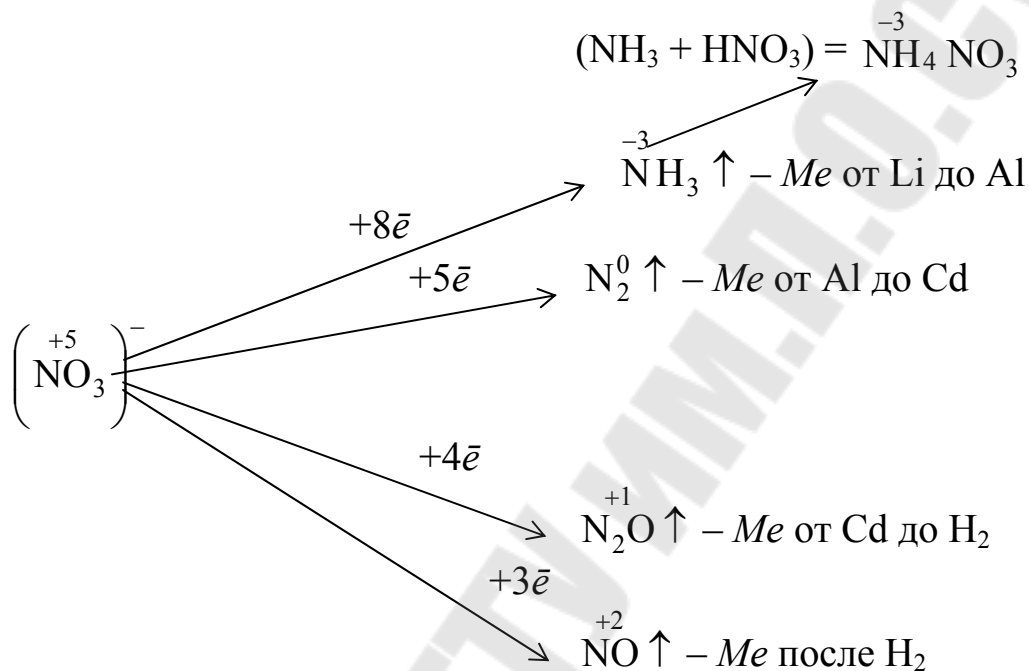
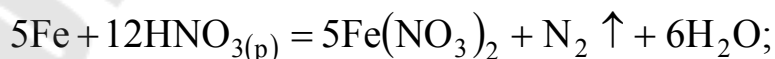
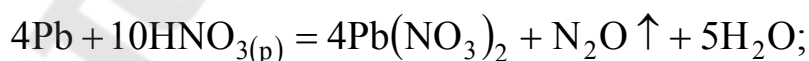
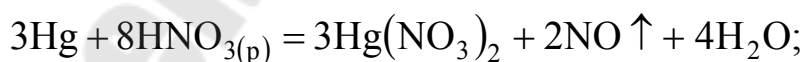


Рис. 14.1. Восстановление  $\left( \overset{+5}{\text{NO}_3} \right)^-$

Не реагируют с  $\text{HNO}_{3(\text{p})}$  благородные металлы, кроме серебра и палладия. Например:



4. Отношение металлов к концентрированной азотной кислоте и «царской водке».

В концентрированной азотной кислоте, так же как и в разбавленной, роль окислителя выполняет ион  $\text{NO}_3^- \left( \overset{+5}{\text{N}} \right)$ .

Восстановление  $\left( \overset{+5}{\text{NO}_3} \right)^-$  идет по схеме на рис. 14.2.

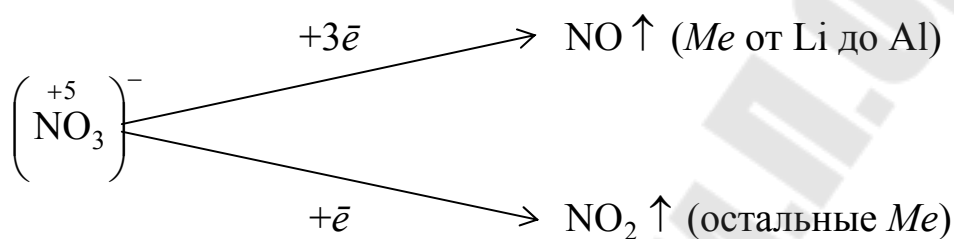
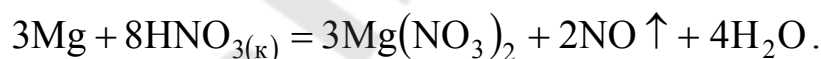


Рис. 14.2. Восстановление  $\left( \overset{+5}{\text{NO}_3} \right)^-$

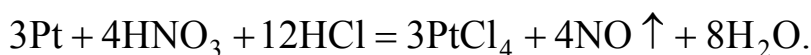
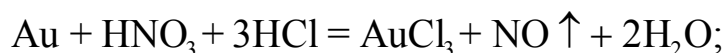
Например:



Концентрированная азотная кислота ( $C \geq 70\%$ ) не реагирует:

- 1) с благородными металлами (кроме Ag и Pd);
- 2) с пассивирующимися металлами, на поверхности которых легко образуется пленка малорастворимых оксидов. Наличием защитной оксидной пленки объясняется пассивность данных металлов по отношению к концентрированным растворам кислот-окислителей на холоду. К числу пассивирующихся металлов относятся Be, Al, Ti, Zn, Hf, V, Mn, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Bi. В горячей концентрированной азотной кислоте пассивирующиеся Me растворяются.

Смесь азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3 («царская водка») – более активный окислитель, чем азотная кислота. Название (царская водка) происходит от того, что эта смесь растворяет «царя металлов» – золото и другие благородные Me. Так, Au и Pt легко растворяются в ней с образованием соответствующих хлоридов:



5. *Отношение металлов к концентрированной серной кислоте.*

При действии концентрированной серной кислоты на металлы роль окислителя играет не ион  $\text{H}^+$ , как в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а ион  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\overset{+6}{\text{S}}$ ) поэтому водород не выделяется, а образуются соединения серы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ).

Восстановление  $\left(\overset{+6}{\text{SO}_4}\right)^{2-}$  идет по схеме на рис. 14.3 в зависимости от активности растворяющегося  $\text{Me}$ .

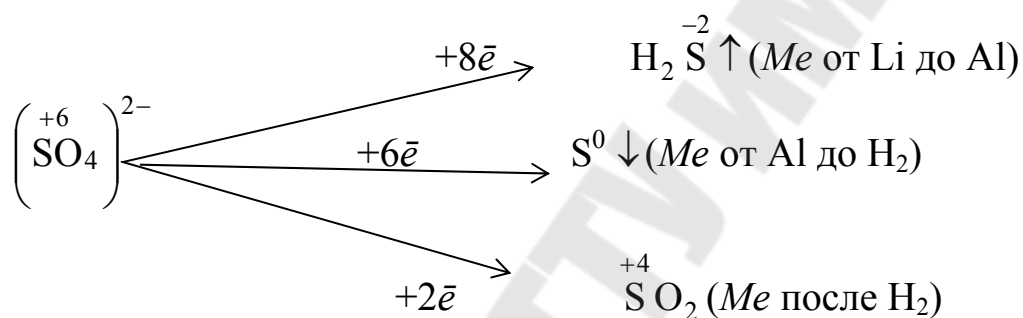
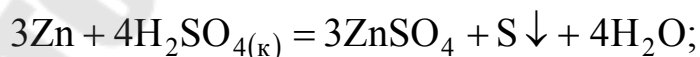


Рис. 14.3. Восстановление  $\left(\overset{+6}{\text{SO}_4}\right)^{2-}$

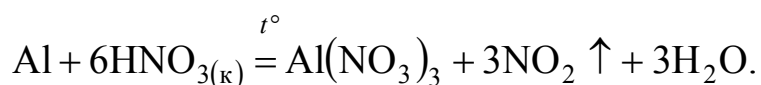
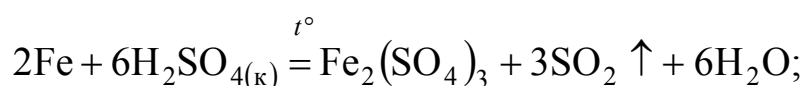
Например:



Не растворяются в концентрированной серной кислоте:

- 1) благородные  $\text{Me}$ , кроме  $\text{Ag}$  и  $\text{Pd}$ ;
- 2) если  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 90\%$ , то на холоде не растворяются пассивирующиеся  $\text{Me}$ ; в горячей концентрированной серной кислоте пассивирующиеся  $\text{Me}$  растворяются.

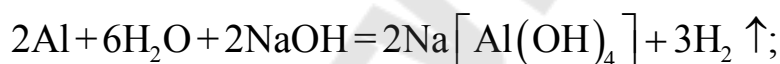
Например:



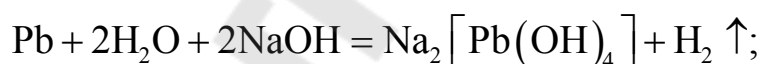
Необходимо отметить, что в реакциях концентрированной серной кислоты с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, в зависимости от условий протекания реакции (концентрация кислоты и температура) может выделиться любое из соединений серы ( $\text{SO}_2$ , S, или  $\text{H}_2\text{S}$ ). Чем меньше концентрация кислоты, тем более вероятно самое глубокое восстановление  $\overset{+6}{\text{S}}$  металлом (выделение сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ ).

6. *Отношение металлов к водным растворам щелочей.* С водными растворами щелочей могут реагировать металлы (Be, Al, Zn, Sn, Pb), дающие амфотерные гидроксиды. В результате образуется комплексная соль данного металла и выделяется водород.

Например:



$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксоалюминат натрия:



$\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксоплюмбат натрия.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить отношение некоторых технически важных металлов к воде, водным растворам кислот и щелочей.

### Опыт № 1

#### *Отношение металлов к воде*

В пять пробирок налейте по 2–3 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . В первую пробирку поместите кусочек Na, во вторую – кусочек Ca, в третью насыпьте немного порошка Mg, в четвертую – железные опилки, в пятую – медную стружку. Третью, четвертую и пятую пробирки подогрейте. Что наблюдается? Во все пробирки добавьте по 2–3 капли фенолфталеина.

Во всех ли пробирках изменилась окраска? Почему? Какие металлы не вступают во взаимодействие с водой? Объясните причину. Составьте уравнения реакций.

### **Опыт № 2**

#### ***Действие разбавленных соляной и серной кислот на металлы***

В четыре пробирки поместите: в первую – немного порошка магния, во вторую – кусочек цинка, в третью – железные опилки, в четвертую – медную стружку. Прилейте в каждую пробирку по 2–3 мл раствора соляной или серной кислоты. Что наблюдается? В третью пробирку добавьте 2–3 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Объясните образование синего осадка. Какие металлы растворяются в разбавленных соляной и серной кислотах? Какой ион выступает здесь в качестве окислителя? Составьте уравнения реакций.

### **Опыт № 3**

#### ***Действие разбавленной азотной кислоты на металлы***

В три пробирки налейте по 2–3 мл раствора азотной кислоты. (Опыт проводите под тягой!) Осторожно добавляйте в первую пробирку кусочек медной стружки, во вторую – железные опилки, в третью – порошок магния. Содержимое первой и второй пробирок можно подогреть. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций.

### **Опыт № 4**

#### ***Действие концентрированной азотной кислоты на металлы***

В три пробирки поместите: в первую – кусочек медной проволоки, во вторую – кусочек цинка, в третью – алюминиевую гранулу. В каждую пробирку добавьте (под тягой!) по 1–2 мл концентрированной азотной кислоты. Что наблюдается? Составьте уравнения реакций. Коэффициенты расставьте с помощью метода электронного баланса. Объясните отношение алюминия к концентрированной азотной кислоте.

### **Опыт № 5**

#### ***Действие концентрированной серной кислоты на металлы***

В пробирку поместите несколько медных стружек и прилейте 1 мл концентрированной серной кислоты. (Осторожно! Опыт проводить под тягой!) Подогрейте нижнюю часть пробирки. Над отверстием подержите синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой. Что наблюдается? Запишите уравнения реакций взаимодействия:

а)  $\text{Cu}$  с  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})}$ ;

б)  $\text{SO}_2$  с водой.

Как изменяется цвет лакмусовой бумажки?

### Опыт № 6

#### *Действие щелочей на металлы*

В пробирку поместите кусочек алюминия и прилейте 1–2 мл 30%-го раствора едкого натра. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.

### Контрольные вопросы

1. Какие металлы взаимодействуют с водой? Напишите уравнения реакций. Какие металлы не растворяются в воде?

2. Как ведут себя цинк и медь по отношению к разбавленным соляной и серной кислотам? Напишите уравнения реакций.

3. Как действует на металлы концентрированная серная кислота? Какой ион служит в ней окислителем? Составьте уравнения реакций:

а)  $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} \rightarrow$  ;

б)  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к})} \rightarrow$  .

Объясните отношение алюминия, хрома и железа к концентрированной серной кислоте на холоду.

4. Каковы продукты взаимодействия металлов с концентрированной азотной кислотой? Какой ион является окислителем? Составьте уравнения реакций:

а)  $\text{Hg} + \text{HNO}_{3(\text{к})} \rightarrow$  ;

б)  $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{к})} \rightarrow$  .

Какие металлы пассивирует концентрированная азотная кислота?

5. Какие вещества могут образоваться при действии разбавленной азотной кислоты на металлы? Составьте уравнения реакций:

а)  $\text{Ag} + \text{HNO}_{3(\text{р})} \rightarrow$  ;

б)  $\text{Pb} + \text{HNO}_{3(\text{р})} \rightarrow$  ;

в)  $\text{Zn} + \text{HNO}_{3(\text{р})} \rightarrow$  .

6. Приведите примеры металлов, взаимодействующих с водными растворами щелочей. Составьте уравнения реакций:

а)  $\text{Sn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  ;

б)  $\text{Zn} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$  .



## МЕТАЛЛЫ ПОДГРУПП МЕДИ И ЦИНКА

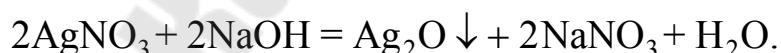
### Теоретическая часть

Медь, серебро, золото расположены в побочной подгруппе I группы, относятся к *d*-металлам. Электронная структура внешнего энергетического уровня атомов этих элементов выражается формулой  $(n - 1)d^{10}ns^1$ . Наиболее характерные степени окисления: для меди +2, для серебра +1, для золота +3.

Медь, а особенно серебро и золото – малоактивные металлы. В ряду напряжений эти металлы стоят после водорода, поэтому не вытесняют его из разбавленных кислот. Медь и серебро растворимы в концентрированной  $H_2SO_4$  при нагревании, а также в азотной кислоте любой концентрации. Золото достаточно легко растворяется в смеси кислот.

Медь образует нерастворимые в воде оксиды:  $Cu_2O$  – красного цвета и  $CuO$  – черного цвета. Гидроксиды меди  $CuOH$  и  $Cu(OH)_2$  – нерастворимые в воде вещества, соответственно, желтого и голубого цвета, легко разлагаются при нагревании на оксид и воду.  $Cu(OH)_2$  наряду с основными свойствами в слабой степени проявляет кислотные свойства; он растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием малопрочных купритов  $Na_2[Cu(OH)_4]$ ,  $K_2[Cu(OH)_4]$ .

Оксид серебра получается только косвенным путем, при взаимодействии соли серебра со щелочью:

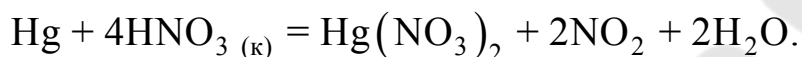


Большинство соединений меди, серебра и золота являются окислителями.

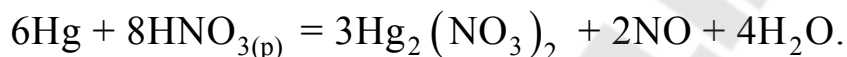
Цинк, кадмий и ртуть образуют побочную подгруппу II группы. Это *d*-металлы. Электронная структура внешнего энергетического уровня атомов этих элементов может быть выражена формулой  $(n - 1)d^{10}ns^2$ . Цинк и кадмий проявляют степень окисления +2, ртуть +1 и +2.

В подгруппе цинка наблюдается резкое падение химической активности металлов при переходе сверху вниз. В ряду напряжений цинк и кадмий стоят до водорода, а ртуть – после. Цинк – химически активный металл, легко растворяется в  $HCl$  и разбавленной  $H_2SO_4$

с выделением водорода. Вследствие амфотерности его оксида он растворяется также в концентрированных растворах щелочей. Кадмий в щелочах практически не растворяется, а в кислотах – менее энергично, чем цинк. Ртуть растворима только в кислотах-окислителях –  $\text{HNO}_3$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



При действии разбавленной азотной кислоты на избыток ртути образуется  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , где каждый атом ртути имеет степень окисления +1:



Во всех соединениях ртути (I) атомы ртути связаны между собой попарно, образуя двухвалентные группы  $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ . Поэтому формулу нитрата ртути (I) следует писать  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , а не  $\text{HgNO}_3$ , также  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , а не  $\text{HgCl}$ . Диссоциация солей ртути (I) идет с образованием ионов  $\text{Hg}_2^{2+}$ . Соединения  $\text{Hg}_2^{2+}$  в зависимости от условий могут быть окислителями и восстановителями. Например, в реакции  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HgCl}_2$   $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – восстановитель, а в реакции  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2\text{Hg} + \text{SnCl}_4$   $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – окислитель.

Все металлы подгруппы цинка устойчивы на воздухе, так как на поверхности цинка и кадмия при обычной температуре образуется тончайшая оксидная пленка, защищающая эти металлы от дальнейшего окисления, а ртуть на воздухе при комнатной температуре не окисляется. При нагревании все металлы образуют с кислородом нерастворимые оксиды:  $\text{ZnO}$  – белого,  $\text{CdO}$  – коричневого,  $\text{HgO}$  – желтого или красного,  $\text{Hg}_2\text{O}$  – черного цвета.

Гидроксиды  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  нерастворимы в воде и получают при взаимодействии их солей с растворами щелочей.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  обладает амфотерными свойствами, а  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  главным образом – основными. Оба эти гидроксида легко растворяются в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием комплексных аммиакатов. При взаимодействии растворов солей ртути со щелочами образуются оксиды, так как гидроксиды ртути неустойчивы и разлагаются в момент образования.

Элементы подгрупп меди и цинка проявляют склонность к комплексообразованию, координационное число их ионов равно 4.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить химические свойства соединений металлов подгрупп меди и цинка.

### Опыт № 1

#### *Получение и свойства гидроксида меди (II)*

В четыре пробирки налить по 1–2 мл раствора соли меди (II) и во все добавить раствор щелочи до выпадения осадка. Затем прилить до растворения осадков в первую – раствор HCl, во вторую – раствор аммиака, в третью – концентрированной щелочи. Содержимое четвертой пробирки нагреть до кипения и отметить изменение окраски.

Написать уравнение реакции получения гидроксида меди (II). Составить уравнения реакций растворения гидроксида меди (II) в: а) HCl; б) NH<sub>4</sub>OH; в) концентрированной щелочи. Составить уравнение реакции, происходящей при нагревании Cu(OH)<sub>2</sub>. Сделать выводы о кислотно-основных свойствах и термической устойчивости гидроксида меди (II).

### Опыт № 2

#### *Окислительные свойства соли меди (II)*

Налить в пробирку 3–4 мл раствора CuSO<sub>4</sub> и прибавить такой же объем раствора KI. Наблюдать образование белого осадка CuI. Дать осадку отстояться и испытать раствор иодкрахмальной бумажкой. Закончить уравнение реакции  $\text{CuSO}_4 + \text{KI} = \dots$  и объяснить изменение окраски йодкрахмальной бумажки. Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах соединений меди (II).

### Опыт № 3

#### *Получение оксида серебра*

В пробирку налить 3–4 капли раствора AgNO<sub>3</sub> и добавить 1–2 капли раствора щелочи. Отметить цвет образующегося осадка. Составить уравнение реакции образования оксида серебра.

### Опыт № 4

#### *Действие щелочи на растворы солей металлов подгруппы цинка*

Налить в четыре пробирки по 1–2 мл растворов солей цинка, кадмия, ртути (I) и ртути (II). В каждую пробирку по каплям прибавить раствор щелочи до выпадения осадков. Отметить их цвет. При-

лить во все пробирки избыток раствора щелочи. Какой из осадков растворяется? Составить уравнения реакций взаимодействия выпечеречисленных солей с раствором щелочи. Написать молекулярное и ионные уравнения реакции растворения осадка в избытке щелочи.

### **Опыт № 5**

#### ***Окислительные свойства солей ртути***

В пробирку налить 1–2 мл раствора нитрата ртути (II) и прибавить по каплям раствор  $\text{SnCl}_2$  до образования белого осадка хлорида ртути (I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . К осадку добавить избыток раствора  $\text{SnCl}_2$ . Наблюдать постепенное образование серого осадка металлической ртути. Написать уравнения реакций образования  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и металлической ртути. Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах солей ртути (II) и (I).

### **Опыт № 6**

#### ***Комплексные соединения цинка и кадмия***

Налить в одну пробирку 1–2 мл раствора соли цинка, в другую – 1–2 мл раствора соли кадмия. В обе пробирки добавить по каплям раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до образования осадков, а затем до полного их растворения. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций образования гидроксидов и аммиакатов цинка и кадмия.

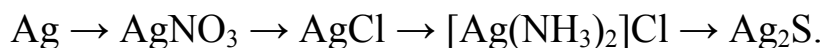
### **Опыт № 7**

#### ***Взаимодействие хлорида олова (II) с цинком («оловянный ежик»)***

Более активные металлы могут замещать менее активные металлы из растворов их солей. В стакан налить раствор хлорида олова (II), в раствор поместить цинковую пластинку. Через некоторое время пластинка покрывается красивым «пушистым» налетом олова. Произошло восстановление олова из раствора его соли более активным металлом – цинком. Написать уравнение реакции.

### **Контрольные вопросы**

1. Составить уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



2. Составить уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



3. Что происходит при действии на гидроксиды цинка и кадмия растворов:

- а) щелочи;
- б) аммиака?

Написать уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде.

4. Вычислить молярную концентрацию водного раствора сульфата меди ( $\rho = 1,107$  г/мл), полученного при растворении 5 г соли в 45 г воды. (Ответ: 0,63 моль/л).

5. Составить уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



## Лабораторная работа № 16

### ХРОМ

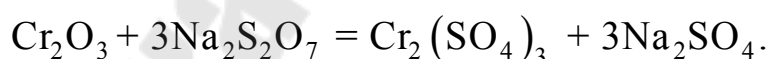
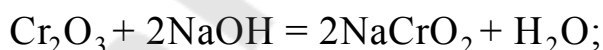
#### Теоретическая часть

Хром является элементом побочной подгруппы VI группы. Это *d*-металл. На внешнем энергетическом уровне атома хрома содержится один электрон ( $3d^5 4s^1$ ), однако соединения, в которых хром был бы одновалентен, неизвестны. Типичные степени окисления хрома +2, +3, +6, наиболее устойчивой является степень окисления +3. Соединения Cr (II) неустойчивы и быстро окисляются кислородом воздуха до соединений Cr (III).

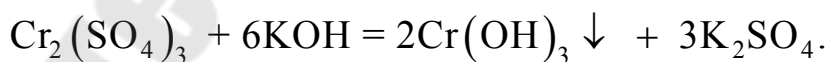
При нагревании в мелкораздробленном состоянии хром окисляется многими неметаллами, сгорает в кислороде. Хром легко пассивируется, поэтому является исключительно химически устойчивым металлом.

Концентрированные  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  и «царская водка» на холоде не действуют на хром и лишь при нагревании медленно его растворяют. Однако хром реагирует с  $HCl$  и разбавленной  $H_2SO_4$ , вытесняя из них водород.

При прокаливании на воздухе образуется оксид хрома (III)  $Cr_2O_3$  – тугоплавкое вещество зеленого цвета, нерастворимое в воде.  $Cr_2O_3$  – амфотерен, но малоактивен и реагирует только при сплавлении:



Гидроксид хрома (III) получают реакцией обмена:

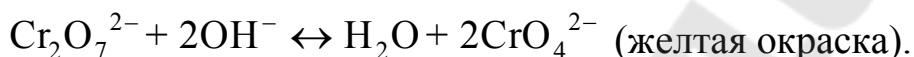
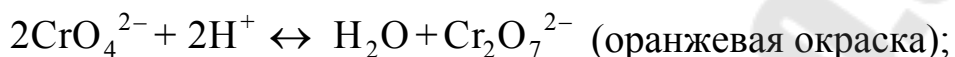


$Cr(OH)_3$  нерастворим в воде, имеет амфотерный характер. Он растворяется в кислотах с образованием солей, в которых хром (III) выполняет функцию катиона:  $Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$ , и в щелочах с образованием солей, называемых хромитами, в которых хром (III) входит в состав аниона:  $Cr(OH)_3 + 3KOH = K_3[Cr(OH)_6]$ .

Соединения хрома (III) являются восстановителями и под действием окислителей переходят в соединения хрома (VI). Оксид хрома (VI)  $CrO_3$  – вещество темно-красного цвета, сильный окислитель. При

растворении его в воде образуется две кислоты – хромовая и дихромовая, известные только в растворах. Соли хромовой кислоты (хроматы) окрашены в желтый цвет, присущий иону  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; соли дихромовой кислоты (дихроматы) имеют оранжевую окраску, характерную для ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной среде, дихроматы – в кислой. При изменении реакции среды возможен переход хроматов в дихроматы, и наоборот:



Хроматы и дихроматы – сильные окислители. Наиболее сильно окислительные свойства проявляются в кислой среде, при этом соединения хрома (VI) восстанавливаются до соединений хрома (III).

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить химические свойства соединений хрома.

### Опыт № 1

#### *Получение оксида хрома III*

В фарфоровую чашку насыпать горкой небольшое количество дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и горячей спичкой нагреть его сверху. Наблюдать бурное разложение соли. Отметить цвет исходного вещества и продукта реакции. Проверить растворимость последнего в воде. Написать уравнение реакции разложения дихромата аммония и определить, к какому типу ОВР относится данная реакция. Сделать вывод о растворимости в воде оксида хрома (III).

### Опыт № 2

#### *Получение и свойства гидроксида хрома (III)*

В две пробирки налить по 1–2 мл раствора соли хрома (III) и добавить в каждую по каплям раствор щелочи до появления серо-зеленого осадка. Для определения свойств  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  добавить в первую пробирку раствор  $\text{HCl}$ , а во вторую – концентрированный раствор щелочи до полного растворения осадков. (Пробирку с образовавшимся хромитом сохранить для опыта 3). Написать уравнение реакции получения гидроксида хрома (III). Составить уравнения реакций

взаимодействия  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  с кислотой и щелочью. Сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида хрома (III).

### Опыт № 3

#### *Восстановительные свойства соединений хрома (III)*

В пробирку с хромитом натрия или калия, полученным в опыте 2, добавить пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  до изменения окраски. Закончить уравнение реакции  $\text{KCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} = \dots$ . Сделать вывод, какими свойствами (окислительными или восстановительными) обладают соединения хрома (III).

### Опыт № 4

#### *Взаимные переходы хромата и дихромата*

Налить в одну пробирку 2–3 мл раствора хромата калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , а в другую – столько же дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Заметить окраску в обеих пробирках. В первую пробирку добавить 1–2 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , во вторую – 1–2 мл раствора щелочи. Наблюдать изменения окраски. Написать уравнения реакций перехода хромата в дихромат в кислой среде и дихромата – в хромат в щелочной среде. Сделать вывод о влиянии реакции среды на устойчивость хроматов и дихроматов.

### Опыт № 5

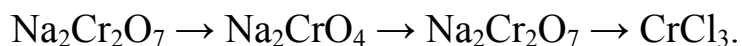
#### *Окислительные свойства соединений хрома (VI)*

В две пробирки налить по 1–2 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и подкислить растворы 1 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем в одну пробирку прилить немного свежеприготовленного раствора сульфита натрия, во вторую – раствора нитрита калия. Как изменится окраска растворов? Закончить уравнения реакций:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$ .

Сделать вывод, какими свойствами (окислительными или восстановительными) обладают соединения хрома (VI).

### Контрольные вопросы

1. Составить уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



2. Закончить уравнения реакций:



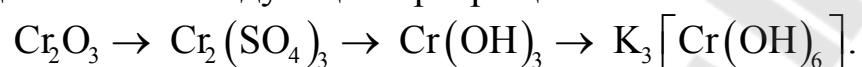
- а)  $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} = \dots$  ;  
б)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$  ;  
в)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \dots$  .

3. Какой объем хлора при нормальных условиях выделится при взаимодействии одного моля дихромата натрия с избытком соляной кислоты? (Ответ: 67,2 л).

4. Составить уравнения реакций взаимодействия в щелочной среде хлорида хрома (III):

- а) с бромом ( $\text{Br}_2$ );  
б) с пероксидом водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

5. Составить уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



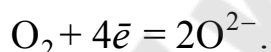
## КИСЛОРОД. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

### Теоретическая часть

Кислород расположен в главной подгруппе VI группы и относится к *p*-элементам. На внешнем уровне атома кислорода содержится 6 электронов ( $2s^2 2p^4$ ). В соединениях со всеми элементами (кроме фтора) кислород проявляет степень окисления  $-2$ , а в пероксиде водорода  $H_2O_2$  и его производных  $-1$ .

В лаборатории кислород получают чаще всего термическим разложением некоторых кислородсодержащих веществ, например,  $KClO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $KNO_3$  и др.

Кислород химически активен; при нагревании он непосредственно взаимодействует с большинством простых веществ, образуя оксиды. Общая схема окислительного действия кислорода:



Кроме того, молекула  $O_2$ , присоединяя или теряя электроны, образует соединения пероксидного типа, из которых наибольшее практическое значение имеют производные пероксид-иона  $O_2^{2-}$  – пероксид водорода  $H_2O_2$  и пероксиды  $Na_2O_2$ ,  $BaO_2$ .

Пероксиды проявляют как восстановительные, так и окислительные свойства, причем последние выражены сильнее. Для  $H_2O_2$  характерен распад по типу диспропорционирования:



Процесс распада ускоряется при освещении, нагревании, а также в присутствии катализаторов ( $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  и др.).

Пероксид водорода в водных растворах ведет себя как очень слабая кислота.

### Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить химические свойства кислорода и пероксида водорода.

## Опыт № 1

### *Получение кислорода*

Насыпать в сухую пробирку 2 шпателя перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , укрепить ее вертикально в зажиме штатива и нагреть. Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой. Составить уравнение реакции разложения перманганата калия, указать окислитель и восстановитель и сделать вывод, к какому типу ОВР относится данная реакция.

## Опыт № 2

### *Разложение пероксида водорода*

В две пробирки налить по 1–2 мл пероксида водорода. Одну пробирку слегка нагреть, а во вторую добавить немного оксида марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ . Внести в пробирку тлеющую лучинку. Отметить свои наблюдения. Написать уравнение реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Сделать вывод о роли оксида марганца (IV) в реакции разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## Опыт № 3

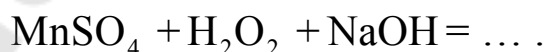
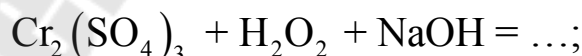
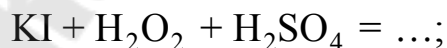
### *Окислительные свойства пероксида водорода*

Налить в пробирку 1–2 мл иодида калия  $\text{KI}$ , столько же разбавленной серной кислоты и добавить раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Какое вещество выделилось?

В пробирку налить 1–2 мл раствора соли хрома (III), добавить концентрированной щелочи до растворения первоначально образующегося осадка и прилить 2–3 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наблюдать изменение окраски раствора.

К 1–2 мл раствора  $\text{MnSO}_4$  добавить столько же разбавленной щелочи и 2–3 мл раствора пероксида водорода. Что наблюдается?

Закончить уравнения реакций:



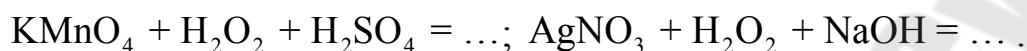
В каждой реакции указать окислитель и восстановитель.

## Опыт № 4

### *Восстановительные свойства пероксида водорода*

Налить в пробирку 1–2 мл раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , добавить 1–2 мл разбавленной серной кислоты и 2–3 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В пробирку внести тлеющую лучинку. Что происходит?

К 5–10 каплям раствора нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  добавить 1–2 мл разбавленной щелочи и 2–3 мл раствора пероксида водорода. Наблюдать образование черного осадка металлического серебра. В пробирку внести тлеющую лучинку. Какой газ выделяется? Закончить уравнения реакций:



В каждой реакции указать окислитель и восстановитель. Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Контрольные вопросы

1. Составьте формулы соединений кислорода с калием, кальцием и алюминием. Укажите степени окисления каждого элемента и назовите соединения.

2. Название «кислород» (*oxygenium*) означает «рождающий кислоты». Запишите химические формулы известных Вам кислот, в состав которых входит этот элемент. Назовите кислоты.

3. Как получают кислород в промышленности и в лаборатории?

4. С какими простыми веществами кислород непосредственно не взаимодействует?

5. Какие аллотропные модификации кислорода Вы знаете? Чем они отличаются друг от друга?

6. Охарактеризуйте физические свойства пероксида водорода.

7. Приведите примеры реакций, в которых пероксид водорода выступает в роли окислителя, в роли восстановителя.

## Лабораторная работа № 18

### УГЛЕРОД. КРЕМНИЙ

#### Теоретическая часть

Углерод и кремний находятся в главной подгруппе IV группы. Их атомы имеют на внешнем уровне 4 электрона ( $ns^2np^2$ ), могут проявлять степени окисления от  $-4$  до  $+4$ . Наиболее характерной степенью окисления является  $+4$ .

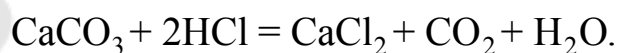
Углерод и кремний при обычных условиях весьма инертны, не растворяются в воде, разбавленных кислотах, вступают в реакцию только с очень энергичными окислителями. При нагревании химическая активность их повышается.

Углерод и кремний образуют оксиды  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SiO_2$ . Оксид углерода (II)  $CO$  – несолеобразующий оксид. При обычных условиях не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами, является энергичным восстановителем.

Оксид углерода (IV)  $CO_2$  – кислотный оксид, реагирует со щелочами, водой. В водном растворе оксида углерода (IV) устанавливается следующее равновесие:



$H_2CO_3$  – слабая непрочная кислота, существует только в разбавленных растворах. Будучи двухосновной кислотой, угольная кислота образует два ряда солей – карбонаты и гидрокарбонаты. Из карбонатов в воде растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония, гидрокарбонаты растворимы почти все. Оксид углерода (IV) проявляет окислительные свойства при взаимодействии только с очень сильными восстановителями. Например, в его атмосфере горит магний, при этом  $CO_2$  восстанавливается до  $CO$  или до свободного углерода. В лаборатории  $CO_2$  получают в аппарате Киппа по реакции:



Оксид кремния (IV)  $SiO_2$  по своему характеру является кислотным оксидом, химически устойчив. С водой  $SiO_2$  непосредственно не соединяется. Соответствующая оксиду кремния кремниевая кислота  $H_2SiO_3$  может быть получена действием кислот на растворы ее солей. Кремниевая кислота мало растворима в воде. Осадок имеет вид бесцветного студня, причем состав его отвечает не простой формуле

$\text{H}_2\text{SiO}_3$ , а более общей  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Кремниевая кислота очень слабая, ее соли называются силикатами. Из силикатов растворимы только соли щелочных металлов  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , называемые растворимым стеклом. Их растворы подвергаются гидролизу и имеют щелочную реакцию.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить химические свойства соединений углерода и кремния.

### Опыт № 1

#### *Растворение оксида углерода (IV) в воде*

В пробирку налить 3–4 мл воды, добавить несколько капель синего лакмуса и пропустить в воду углекислый газ из аппарата Киппа.

Написать уравнение реакции взаимодействия воды с  $\text{CO}_2$  и объяснить изменение окраски лакмуса.

### Опыт № 2

#### *Окислительные свойства оксида углерода (IV)*

Наполнить стакан  $\text{CO}_2$ . Взять щипцами ленту магния, поджечь ее на спиртовке и быстро внести в стакан с  $\text{CO}_2$ , не касаясь его стенок. По окончании горения магния в стакан налить немного воды, обмыть стенки стакана, прилить несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод об окислительных свойствах  $\text{CO}_2$ .

### Опыт № 3

#### *Получение кремниевой кислоты*

К 1–3 мл концентрированного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  добавить 1–2 мл раствора  $\text{HCl}$  (1 : 1), перемешать стеклянной палочкой. В результате образования кремниевой кислоты содержимое пробирки застывает в виде прозрачного геля (студенистого осадка). Написать уравнение реакции получения кремниевой кислоты.

### Опыт № 4

#### *Сравнение силы угольной и кремниевой кислот*

Налить в пробирку 2–3 мл раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , пропустить  $\text{CO}_2$ . Объяснить наблюдаемое. Написать уравнение реакции взаимодействия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  с  $\text{CO}_2$ .

Сравнить константы диссоциации угольной и кремниевой кислот и сделать вывод, какая из кислот (угольная или кремниевая) более слабая.

## Опыт № 5

### Гидролиз силикатов

В две пробирки налить по 1–2 мл раствора силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . В одну прилить несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается? В другую пробирку добавить 2–4 мл раствора хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Определить, какой газ выделяется. Составить уравнение реакции гидролиза силиката натрия. Закончить уравнение реакции  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \dots$  и объяснить образование газа.

### Контрольные вопросы

1. Почему при получении оксида углерода (IV) из мрамора на него действуют соляной кислотой, а не серной?

2. Какой объем  $\text{CO}_2$  (н. у.) можно получить из 1 кг мрамора, содержащего 96 %  $\text{CaCO}_3$ ? (Ответ: 215 л.)

3. Некоторый объем смеси газов из диоксида и оксида углерода при высокой температуре медленно пропустили по трубке над избытком оксида меди. Что произошло с оксидом меди? Изменились ли состав и объем газовой смеси при выходе из трубки по сравнению с первоначальным? Написать уравнения реакций.

4. В чем можно растворить оксид кремния (IV)? Почему в отличие от оксида углерода (IV) оксид кремния (IV) при обычных условиях твердое вещество?

5. Почему в водном растворе углекислый газ вытесняет кремниевую кислоту из ее соли, а при сплавлении оксид кремния (IV) вытесняет углекислый газ из карбонатов?

6. Возможно ли взаимодействие  $\text{SiO}_2$  с  $\text{HCl}_{(г)}$  и  $\text{HF}_{(г)}$  при обычных условиях? Ответ подтвердите значениями  $\Delta G$  реакций.

## Лабораторная работа № 19

### АЗОТ

#### Теоретическая часть

Азот – элемент V группы главной подгруппы, типичный неметалл. Атом азота на внешнем энергетическом уровне содержит пять электронов  $2s^2 2p^3$ . Поэтому в соединениях проявляет степени окисления от  $-3$  (низшая) до  $+5$  (высшая).

При обычных условиях азот – газ, без цвета и запаха, малорастворим в воде. В лаборатории его получают при нагревании смеси концентрированных растворов хлорида аммония и нитрита натрия. При комнатной температуре азот химически малоактивен.

При нагревании азот реагирует со многими металлами и неметаллами, образуя нитриды, из которых наибольшее значение имеет аммиак  $\text{NH}_3$ . Это бесцветный газ с характерным запахом, легче воздуха, хорошо растворяется в воде и химически с ней взаимодействует. Раствор аммиака в воде называют гидроксидом аммония и относят к слабым основаниям. В лаборатории аммиак получают нагреванием солей аммония с гидроксидом или оксидом кальция.

Для аммиака характерны реакции присоединения по донорно-акцепторному механизму. При взаимодействии с кислотами  $\text{NH}_3$  образует соли аммония, содержащие ион  $\text{NH}_4^+$ . Все соли аммония термически малоустойчивы, характер разложения зависит от кислоты, образующей соль. Если кислота является окислителем, то при нагревании происходит реакция внутримолекулярного окисления–восстановления:  $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Если кислота не является окислителем, то при нагревании солей аммония выделяется аммиак. Выделяющийся аммиак при охлаждении может снова реагировать с кислотой, если она сильная и летучая:

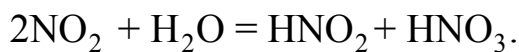


При действии сильных окислителей аммиак проявляет восстановительные свойства.

Азот образует с кислородом оксиды:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Наибольшее практическое значение имеют оксиды  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Оксид азота (II) – бесцветный газ, малорастворим в воде и химически с ней не взаимодействует. Это несолеобразующий оксид. В лаборатории его получают при действии разбавленной азотной кислоты на медь.  $\text{NO}$  легко соединяется с кислородом, образуя  $\text{NO}_2$ .



Оксид азота (IV) в лаборатории получают при действии концентрированной азотной кислоты на медь или нагреванием  $Pb(NO_3)_2$ .  $NO_2$  – газ бурого цвета, при растворении в воде дает две кислоты:



Азотистая кислота  $HNO_2$  в свободном состоянии не получена, известна в водных растворах, относится к слабым кислотам. Соли  $HNO_2$  (нитриты) получены и вполне устойчивые. В реакциях проявляют свойства окислителей и восстановителей.

Азотная кислота  $HNO_3$  относится к сильным кислотам и сильным окислителям. При восстановлении может давать различные продукты в зависимости от активности восстановителя, концентрации кислоты и температуры. Соли азотной кислоты – нитраты, твердые вещества, хорошо растворимые в воде.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить химические свойства азота и его водородных и кислородных соединений.

### Опыт № 1

#### *Получение азота*

В пробирку налить поровну насыщенные растворы нитрита натрия  $NaNO_2$  и хлорида аммония  $NH_4Cl$  (общий объем не более 1/3 пробирки) и слегка подогреть до начала реакции. Ввести в выделившийся газ горящую лучинку. Что происходит с пламенем? Составить уравнение реакции получения азота.

### Опыт № 2

#### *Получение аммиака*

Поместить в сухую пробирку 2 шпателя смеси, состоящей из равных частей хлорида аммония и оксида кальция  $CaO$ . Нагреть. Осторожно понюхать выделяющийся газ. Подержать над отверстием пробирки смоченную водой красную лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Смочить стеклянную палочку концентрированной соляной кислотой и поднести к отверстию пробирки. Наблюдать образование белого дыма. Составить уравнения реакций получения аммиака и взаимодействия его с соляной кислотой  $HCl$ . Сделать вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида аммония.

### Опыт № 3

#### *Разложение солей аммония*

В небольшую фарфоровую чашку положить 2–3 шпателя дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в виде горки и горячей спичкой нагреть ее сверху. Что наблюдается? Поместить в сухую пробирку несколько кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Нагреть. Через некоторое время на холодных частях пробирки образуется белый налет, на дне ничего не остается. Составить уравнения реакций разложения дихромата аммония и хлорида аммония.

### Опыт № 4

#### *Восстановительные свойства аммиака*

Налить в пробирку 0,5–1 мл раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  и добавить столько же концентрированного раствора аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Смесь слегка подогреть. Что происходит с окраской раствора? Написать уравнение реакции, учитывая, что аммиак окисляется до свободного азота, а перманганат восстанавливается до  $\text{MnO}_2$ . Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах аммиака.

### Опыт № 5

#### *Получение оксида азота (II)*

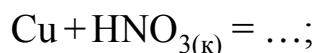
(Проводить в вытяжном шкафу!). В пробирку внести шпатель медных стружек, прилить 2–3 мл разбавленной азотной кислоты. Выделяется бесцветный газ  $\text{NO}$ , бурящийся на воздухе. Составить уравнение реакции получения оксида азота (II) взаимодействием разбавленной азотной кислоты с медью.

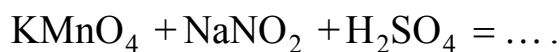
### Опыт № 6

#### *Получение и свойства оксида азота (IV)*

(Проводить в вытяжном шкафу!). В пробирку внести шпатель медных стружек, налить 2–3 мл концентрированной азотной кислоты. Образующийся в этой реакции  $\text{NO}_2$  через газоотводную трубку пропускать в пробирку с водой, в которую добавить 2–3 капли метилоранжа. Что наблюдается? Почему? Затем образующийся  $\text{NO}_2$  пропускать в пробирку с раствором  $\text{NaOH}$ . К полученному раствору добавлять по каплям подкисленный разбавленной серной кислотой раствор перманганата калия. Что наблюдается?

Закончить уравнения реакций:





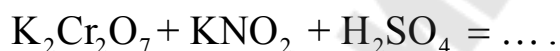
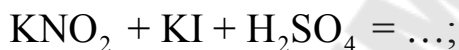
В каждой реакции указать окислитель и восстановитель.

### Опыт № 7

#### *Окислительные и восстановительные свойства нитритов*

К 1–2 мл раствора нитрита калия  $\text{KNO}_2$  прилить 0,5–1 мл раствора йодида калия  $\text{KI}$  и столько же разбавленной серной кислоты.

Налить в пробирку 1–2 мл раствора дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , добавить 2–3 мл раствора нитрита калия и разбавленной серной кислоты. Закончить уравнения реакций:



В каждой реакции указать окислитель и восстановитель. Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах нитритов.

### Контрольные вопросы

1. Запишите формулу электронной конфигурации внешнего электронного уровня атома азота.
2. Определите степени окисления атомов азота в следующих соединениях:  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}$ . Какие из перечисленных веществ обладают только окислительными свойствами?
3. Определите массу соединения, которое получится при взаимодействии металлического магния массой 7,2 г с азотом.
4. Объясните, почему при получении аммиака в лаборатории его собирают в пробирку, перевернутую вверх дном? Можно ли собирать аммиак путем вытеснения воды? Почему?
5. Составьте уравнения реакций аммиака с водой и соляной кислотой. Рассчитайте химическое количество ионов аммония, образующихся при реакции аммиака объемом (н. у.)  $1,12 \text{ дм}^3$  с соляной кислотой.
6. Запишите уравнение диссоциации азотной кислоты в водном растворе. Какие ионы при этом образуются?

## Лабораторная работа № 20

### ГАЛОГЕНЫ

#### Теоретическая часть

Галогены – фтор, хлор, бром, йод, астат – расположены в главной подгруппе VII группы. Атомы галогенов на внешнем уровне имеют по семь электронов ( $ns^2np^5$ ). Характерная степень окисления галогенов –1. Однако все они, кроме фтора, могут проявлять и положительные степени окисления: +1, +3, +5, +7. В природе галогены встречаются главным образом в виде отрицательно заряженных ионов, и их получение в свободном состоянии сводится к окислению этих ионов. В качестве окислителей используют  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KClO_3$ .

Двухатомные молекулы галогенов неполярны, поэтому они хорошо растворимы в неполярных или слабополярных жидкостях: сероуглероде, бензине, бензоле, хлороформе. Растворимость галогенов в воде сравнительно мала. Фтор в воде не может быть растворен, так как он ее окисляет. В одном объеме воды при 20 °С растворяется 2,5 объема хлора. Этот раствор называется хлорной водой. Растворенный в воде хлор взаимодействует с ней с образованием хлорноватистой  $HClO$  и соляной кислот. Хлорноватистая кислота неустойчива и разлагается с образованием атомарного кислорода, вследствие чего хлорная вода обесцвечивает красители. Йод лучше растворяется в растворе иодида калия. В качестве индикатора для определения йода применяют раствор крахмала. С крахмалом йод образует адсорбционные окрашенные соединения синего цвета, окраска которых исчезает при нагревании.

Свободные галогены являются энергичными окислителями, вступая в реакции с большинством элементов. Окислительная активность галогенов уменьшается от фтора к йоду.

Отрицательные ионы галогенов являются восстановителями (за исключением  $F^-$ ), причем их восстановительная способность увеличивается от  $Cl^-$  к  $I^-$ .

Соединения галогенов с водородом – галогеноводороды – бесцветные газы с резким запахом, хорошо растворимы в воде. Их растворы являются кислотами. В ряду  $HF-HCl-HBr-HI$  кислотные свойства усиливаются. В этом же ряду возрастает восстановительная активность.

$\text{HCl}$  и  $\text{HF}$  получают обменной реакцией их солей с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  подобным образом получить практически невозможно, так как в реакции с серной кислотой они проявляют сильные восстановительные свойства и окисляются до свободных галогенов.  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  получают гидролизом соединений фосфора  $\text{PBr}_3$  и  $\text{PI}_3$ .

Кислородные соединения галогенов могут быть получены только косвенным путем. Они представляют собой сравнительно малоустойчивые вещества и являются сильными окислителями.

## Экспериментальная часть

**Цель работы:** изучить химические свойства галогенов и их соединений.

### Опыт № 1

#### *Получение хлора и хлорной воды*

(Проводить в вытяжном шкафу!). В сухую пробирку поместить 2 шпателя оксида марганца (IV)  $\text{MnO}_2$ , укрепить ее вертикально в зажиме штатива и прилить 2–3 мл концентрированной  $\text{HCl}$ . Закрывать пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустить в пробирку, заполненную наполовину водой. Если реакция протекает недостаточно энергично, содержимое пробирки слегка подогреть. Отметить цвет образующегося газа. Хлор пропускать в воду до полного прекращения реакции. Пробирку с хлорной водой закрыть пробкой и сохранить для следующих опытов.

Составить уравнения реакций получения хлора и хлорной воды.

### Опыт № 2

#### *Определение состава хлорной воды*

В три пробирки налить по несколько капель хлорной воды. В одну пробирку добавить 1–2 капли раствора синего лакмуса и наблюдать переход синей окраски в красную, а затем постепенное исчезновение окраски. В другую пробирку добавить несколько капель  $\text{AgNO}_3$  до выпадения осадка, в третью – концентрированного раствора щелочи до исчезновения запаха хлорной воды. Объяснить переход синей окраски лакмуса в красную, а затем исчезновение окраски. Написать уравнения реакций  $\text{AgNO}_3$  с  $\text{HCl}$  и хлорной воды со щелочью. Сделать вывод о составе хлорной воды.

### Опыт № 3

#### *Окислительные свойства хлорной воды*

Налить в одну пробирку 1–2 мл раствора  $KBr$ , в другую – столько же  $KI$  и в каждую прибавить по 1–2 мл хлорной воды. В какой цвет окрашиваются растворы? Прилить в обе пробирки по 0,5–1 мл органического растворителя ( $CCl_4$ , бензина), обратить внимание на его цвет. Содержимое пробирок сильно взболтать. Отметить изменение окраски органического растворителя. Составить уравнения реакций взаимодействия  $KBr$  и  $KI$  с хлорной водой. Сделать вывод о растворимости брома и йода в воде и органическом растворителе.

### Опыт № 4

#### *Растворимость йода и качественная реакция на йод*

Поместить в пробирку 1 шпатель кристаллического йода, прилить 2–3 мл воды и энергично взболтать. Отметить окраску раствора. Слить полученную йодную воду в другую пробирку и добавить к ней несколько капель раствора крахмала. Нагреть пробирку, а затем охладить под краном струей холодной воды. Объяснить явления, которые при этом происходят. К оставшимся в первой пробирке кристаллам йода добавить 2–3 мл раствора  $KI$ . Что наблюдается? Сделать вывод о растворимости йода в воде и растворе иодида калия.

### Опыт № 5

#### *Получение и свойства хлороводорода*

(Проводить в вытяжном шкафу!). Поместить в пробирку один шпатель  $NaCl$  и прилить 1–2 мл концентрированной серной кислоты. Проверить действие выделяющегося газа на влажную индикаторную бумагу. Написать уравнение реакции получения  $HCl$ .

### Опыт № 6

#### *Взаимодействие бромидов и иодидов с концентрированной серной кислотой*

(Проводить в вытяжном шкафу!). В две сухие пробирки отдельно поместить по 2 шпателя  $KBr$  и  $KI$  и осторожно добавить в каждую из них по 1–2 мл концентрированной  $H_2SO_4$ . Что наблюдается? Для прекращения реакций в пробирки добавить раствор щелочи.

Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций взаимодействия бромидов и иодидов калия с концентрированной  $H_2SO_4$ .

## Контрольные вопросы

1. Запишите формулы электронных конфигураций атомов галогенов. В чем проявляется их сходство?
2. Составьте формулы соединений: бромоводорода, бромида алюминия, фторида брома (I). Определите степень окисления атомов брома в каждом соединении.
3. Во сколько раз фтор и хлор тяжелее воздуха? Ответ подтвердите расчетами.
4. Составьте формулы хлоридов элементов третьего периода. Какие из этих хлоридов являются солями?
5. Запишите уравнение диссоциации хлорида магния в водном растворе. Рассчитайте химическое количество ионов хлора, которые образуются при диссоциации данной соли химическим количеством 1 моль.
6. Фторид натрия используется в качестве антисептика для предохранения древесины от гнилостных грибков. Рассчитайте массу фторида натрия, полученного при нейтрализации плавиковой кислотой гидроксида натрия химическим количеством 5 моль.

## Литература

1. Артеменко, А. И. Справочное руководство по химии : справ. пособие / А. И. Артеменко, И. В. Тикунова, В. А. Малеванный. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2002. – 367 с.
2. Бесчастнов, А. Г. Общая химия : учеб. пособие для вузов / А. Г. Бесчастнов. – Минск : Высш. шк., 1977. – 464 с.
3. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учеб. для вузов / В. В. Болтromeюк. – Минск : Высш. шк., 2012. – 623 с.
4. Воскресенский, П. И. Начала техники лабораторных работ / П. И. Воскресенский. – 2-е изд., испр. – М. : Химия, 1971. – 224 с.
5. Глинка, Н. Л. Общая химия : учеб. пособие / Н. Л. Глинка. – М. : Кнорус, 2009. – 746 с.
6. Карапетьянц, М. Х. Общая и неорганическая химия : учеб. пособие для студентов химико-технол. вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М. : Химия, 1981. – 632 с.
7. Коржуков, Н. Г. Неорганическая химия : учеб. пособие для вузов / под науч. ред. Г. М. Курдюмова. – М. : МИСИС, 2001. – 367 с.
8. Коровин, Н. В. Общая химия : учеб. для вузов / Н. В. Коровин. – 4-е изд., испр. и доп. – М. : Высш. шк., 2003. – 557 с.
9. Лучинский, Г. П. Курс химии : учебник / Г. П. Лучинский. – М. : Высш. шк., 1985. – 416 с.
10. Романцева, Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для вузов / Л. М. Романцева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1991. – 288 с.
11. Фролов, В. В. Химия : учеб. пособие для студентов машиностроит. специальностей вузов / В. В. Фролов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1986. – 542 с.
12. Химия : справочник / пер. с нем. В. А. Молочко, С. В. Крынкиной. – М. : Химия, 1989. – 646 с.
13. Хомченко, И. Г. Общая химия : учебник / И. Г. Хомченко. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Новая волна, 2003. – 462 с.



## Приложение

Таблица П.1.1

Давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст.,  
при разных температурах, °С

Температура	Давление	Температура	Давление	Температура	Давление
10	9,21	17	14,53	24	22,38
11	9,84	18	15,48	25	23,76
12	10,52	19	16,48	26	25,21
13	11,23	20	17,54	27	26,74
14	11,99	21	18,65	28	28,35
15	12,79	22	19,83	29	30,04
16	13,63	23	21,07	30	31,82

Таблица П.1.2

Плотность водных растворов  $K_2Cr_2O_7$

Концентрация растворов $K_2Cr_2O_7$ , %	Плотность, г / см <sup>3</sup>	Концентрация раствора $K_2Cr_2O_7$ , %	Плотность, г / см <sup>3</sup>
1	1,005	6	1,041
2	1,012	7	1,048
3	1,019	8	1,055
4	1,026	9	1,063
5	1,034	10	1,071

Таблица П.1.3

Плотность растворов соляной кислоты

Концентрация, %	Плотность, г / см <sup>3</sup>	Концентрация, %	Плотность, г / см <sup>3</sup>
2	1,009	22	1,110
4	1,019	24	1,121
6	1,029	26	1,132
8	1,039	28	1,142
10	1,049	30	1,152
12	1,059	32	1,163
14	1,069	34	1,173
16	1,079	36	1,183

Окончание табл. П.1.3

Концентрация, %	Плотность, г / см <sup>3</sup>	Концентрация, %	Плотность, г / см <sup>3</sup>
18	1,083	38	1,194
20	1,100	–	–

Таблица П.1.4

**Стандартные электродные потенциалы металлов**

Металл	Электродная реакция	Стандартный электродный потенциал, В
Литий	$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	–3,02
Рубидий	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Rb}$	–2,99
Калий	$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	–2,92
Барий	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	–2,90
Стронций	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sr}$	–2,89
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	–2,87
Натрий	$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	–2,71
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	–2,37
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Be}$	–1,85
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	–1,66
Титан	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	–1,63
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	–1,18
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	–0,76
Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	–0,74
Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	–0,44
Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	–0,40
Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	–0,28
Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	–0,25
Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	–0,14
Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	–0,13
Водород	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00

Окончание табл. П.1.4

Металл	Электродная реакция	Стандартный электродный потенциал, В
Висмут	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Bi}$	+0,22
Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Серебро	$\text{Ag}^{+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Палладий	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,83
Ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
Платина	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,2
Золото	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,50

## РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

КАТИОН \ АНИОН	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
OH <sup>-</sup>		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н
F <sup>-</sup>	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	Р	Р	Р
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	—	Н	?	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	?	?	?
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	Н	Р	Р	Р
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	Р	М	?	?	М	?	?	?	?	?
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	?	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	?	Н	?	?	?	?	Н	?	?	?	М	Н	?
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	Н	Н	Н	Н	Н	?	Н	?	?	Н
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	Р	?	?
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Н	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	?	?	?	Н	Н	?	?	Н	?	?

**Р** — растворяется (>1 г на 100 г H<sub>2</sub>O);

**М** — мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H<sub>2</sub>O);

**Н** — не растворяется;

**—** — в водной среде распадается;

**?** — нет достоверных сведений о существовании соединений.

Рис. П.1.1. Растворимость кислот оснований, солей в воде

## Содержание

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1. Основные классы неограниченных соединений.....	4
Лабораторная работа № 2. Определение эквивалентной массы металла.....	11
Лабораторная работа № 3. Комплексные соединения.....	21
Лабораторная работа № 4. Определение теплоты гидратации соли.....	27
Лабораторная работа № 5. Скорость химических реакций. Химическое равновесие.....	35
Лабораторная работа № 6. Растворы.....	45
Лабораторная работа № 7. Гидролиз солей.....	54
Лабораторная работа № 8. Жесткость воды.....	62
Лабораторная работа № 9. Окислительно-восстановительные реакции.....	69
Лабораторная работа № 10. Гальванические элементы.....	76
Лабораторная работа № 11. Электролиз.....	86
Лабораторная работа № 12. Коррозия металлов.....	94
Лабораторная работа № 13. Защита металлов от коррозии.....	100
Лабораторная работа № 14. Отношение металлов к воде, кислотам и щелочам.....	105
Лабораторная работа № 15. Металлы подгрупп меди и цинка.....	113
Лабораторная работа № 16. Хром.....	118
Лабораторная работа № 17. Кислород. Пероксид водорода.....	122
Лабораторная работа № 18. Углерод. Кремний.....	125
Лабораторная работа № 19. Азот.....	128
Лабораторная работа № 20. Галогены.....	132
Литература.....	136
Приложение.....	137

Учебное электронное издание комбинированного распространения

Учебное издание

**Давыдова Ольга Владиславовна**

**ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**Практикум**  
**по выполнению лабораторных работ**  
**по одноименной дисциплине для студентов**  
**специальности 1-36 07 02 «Производство изделий**  
**на основе трехмерных технологий»**  
**дневной формы обучения**

**Электронный аналог печатного издания**

Редактор  
Компьютерная верстка

*Т. Н. Мисюрова*  
*И. П. Минина*

Подписано в печать 09.09.20.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».

Ризография. Усл. печ. л. 8,37. Уч.-изд. л. 9,24.

Изд. № 14.

<http://www.gstu.by>

Издатель и полиграфическое исполнение  
Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого.  
Свидетельство о гос. регистрации в качестве издателя  
печатных изданий за № 1/273 от 04.04.2014 г.  
пр. Октября, 48, 246746, г. Гомель