

## **Лабораторная работа №1**

### **Техника безопасности при работе в химической лаборатории. Лабораторное оборудование и химическая посуда**

#### **Цель работы**

Ознакомиться с общими правилами выполнения лабораторных работ по химии (техникой безопасности), с лабораторным оборудованием и химической посудой, а также с основными приемами работы с веществом в лаборатории.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### **Теоретические положения**

Химия – наука о веществах, их свойствах, строении и взаимных превращениях. Предмет химии – химические элементы и их соединения, а также закономерности, которым подчиняются химические реакции. В соответствии с классическими научными воззрениями, вещества – это различные виды движущейся материи, обладающей массой покоя. Число веществ неограниченно велико; к известному числу веществ все время добавляются новые вещества, как открываемые в природе, так и синтезируемые искусственно. Каждому веществу присущ набор специфических свойств, которые определяют его индивидуальность. К наиболее характерным физико-химическим свойствам относятся константы – плотность, температура плавления, температура кипения, термодинамические характеристики, параметры кристаллической структуры. К основным характеристикам вещества принадлежат его химические свойства. При изучении химических свойств веществ, проводя химические опыты с веществом в лаборатории, необходимо соблюдать установленные правила по технике безопасности.

#### **Правила по технике безопасности в химической лаборатории**

1. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, на лабораторном столе нельзя держать посторонние вещи (сумку, головной убор, одежду, книги и т.д.).

2. Опыт проводится всегда в чистой химической посуде. Приступая к опыту, следует предварительно познакомиться с химическими свойствами веществ, используемых в опыте.

3. Необходимо внимательно прочитать надпись на этикетке реактивной склянки, в которой содержится вещество. Пользоваться реактивами из склянок без этикеток категорически запрещается.

4. Сыпучие реактивы следует отбирать чистым шпателем или ложечкой, причем избыток реактива нельзя высыпать обратно в реактивную склянку.

5. Не следует путать пробки от разных реактивных склянок.

6. Нельзя пробовать химические вещества на вкус. При исследовании запаха вещества следует осторожно направлением ладони воздух от отверстия склянки к себе.

7. С концентрированными кислотами, щелочами, ядовитыми и сильнопахнущими веществами можно работать только в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

8. При разбавлении концентрированной кислоты (особенно серной) осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять **кислоту в воду** (а не наоборот).

9. При нагревании или кипячении жидкости во избежание разбрызгивания нагревать верхнюю часть пробирки, при этом держать ее отверстием от себя и работающих рядом.

10. Не выбрасывать в раковину бумагу, фильтры, стекло от разбитой посуды.

11. Бережно и аккуратно обращаться с лабораторной посудой, приборами и предметами оборудования. Стараться разумно экономить реактивы, воду, электроэнергию.

### **Правила противопожарной безопасности**

1. Не трогайте, не включайте и не выключайте без разрешения преподавателя рубильники и электрические приборы.

2. Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

3. При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками листовую асбест, песок, войлок и т. п.

4. В случае воспламенения горючих веществ быстро погасите горелку, выключите электронагревательные приборы, отставьте сосуд с огнеопасным веществом и тушите пожар:

а) горящие жидкости прикройте асбестом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;

б) загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;

в) в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой.

5. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду (телефон 01), до прихода пожарной команды воспользуйтесь углекислотным огнетушителем.

### **Правила поведения при несчастных случаях**

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, – порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. В особо серьезных случаях необходимо немедленно обратиться к врачу (при необходимости вызвать «Скорую помощь» по телефону 03).

Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При порезах стеклом удалить осколки из раны, смазать края пореза раствором йода, а затем, приложив к ране вату забинтовать.

2. При ожоге кислотами необходимо промыть обожженное место большим количеством воды, затем обработать 2–3 % раствором соды.

3. При ожоге щелочами пострадавшее место промыть водой до полного удаления щелочи, а затем 2–3 %-ным раствором борной или уксусной кислоты.

4. При химических ожогах глаз обильно промыть глаза водой, используя глазную ванночку, а затем обратиться к врачу.

5. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место обработать свежеприготовленным 7 %-ным раствором перманганата калия и наложить повязку.

### **Лабораторное оборудование и химическая посуда**

Современная химическая лаборатория оснащена разнообразным лабораторным оборудованием и приборами.

Оборудованием лаборатории являются специальные лабораторные столы, вытяжные шкафы, шкафы для реактивов, дистилляторы, бани, сушильные шкафы, весы, металлическое оборудование (штативы, тигельные щипцы), посуда и др.

Для крепления различных приборов, колб, бюреток, холодильников применяют штатив (рис. 1). Штатив состоит из подставки, стержня, трех муфт в сборе, двух лапок и кольца.



Рис. 1. Штатив лабораторный химический (ШЛХ)

Посуда общего назначения: пробирки, колбы, воронки, лабораторные стаканы и др. Пробирки (рис. 2 а, б) для химических опытов используют при работе с небольшим количеством вещества. Для хранения пробирок служат штативы. Колбы бывают разной вместимости и формы: плоскодонные, круглодонные, колбы Вюрца, конические Эрленмейера (рис. 2 в, г). Колбы Эрленмейера часто применяют для титрования. Нагревают содержимое в них только через асбестированную сетку.

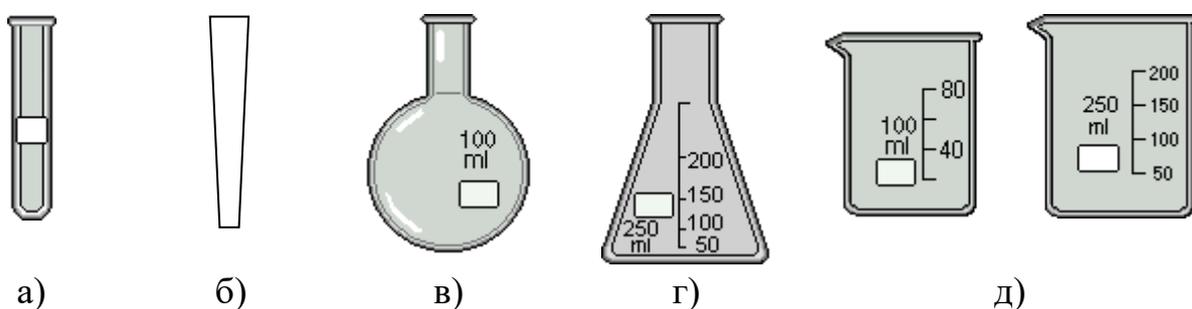


Рис. 2. Посуда общего назначения:

а – круглодонная пробирка; б – конусная пробирка; в – круглодонная колба;  
г – коническая колба Эрленмейера; д – лабораторные стаканы

Лабораторные стаканы бывают разной вместимости: от 25 мл до 1 л, с носиком и без носика (рис. 3 д). Жидкость в них нагревают только через асбестированную сетку.

Воронки бывают различной формы, размеров и имеют разное назначение. Например, конические воронки применяют для переливания жидкостей и для фильтрования.

Посуда специального назначения: эксикаторы (применяют для хранения веществ, легко поглощающих влагу); колбы Бунзена (колбы для фильтрования в вакууме); склянки (используют для промывания, очистки и высушивания газов); хлоркальциевые трубки (применяют для предохранения различных веществ от попадания в них влаги и примесей из воздуха) и т.д.

### **Мерная химическая посуда**

Мерной называют посуду, применяемую для измерения объемов жидкости с разной точностью (рис. 3). Для измерения объема с небольшой точностью применяют мерные цилиндры и мензурки. Для точного измерения объема жидкости используют бюретки и мерные колбы.

Необходимый объем прозрачной жидкости нужно отмеривать по нижнему краю мениска. Нижний мениск жидкости должен быть на одном уровне с меткой.

Мерные цилиндры (рис. 3 а) – стеклянные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах. Мерная посуда градуирована в миллилитрах (мл) или литрах (л).

Вместимость цилиндра бывает от 5–10 мл до 1 л и больше. Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления.

Пипетки (рис. 3 в) служат для отмеривания и переноса определенного объема жидкости. Обычные пипетки (пипетки Мора) представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посредине. Широко применяют градуированные пипетки с делениями. Нижний конец пипетки слегка оттянут и имеет диаметр около 1 мм. Пипетки изготавливают разной вместимости от 0,1 до 100 мл. В верхней части пипетки имеется метка. Жидкость с помощью груши набирают выше метки, а затем, закрыв пипетку указательным пальцем и слегка ослабив нажим, дают жидкости медленно вытекать. Когда нижний мениск дойдет до метки, нажим снова усиливают. Оставшуюся жидкость при выливании из пипетки не выдувают, так как объем пипетки рассчитан на свободное истечение жидкости.

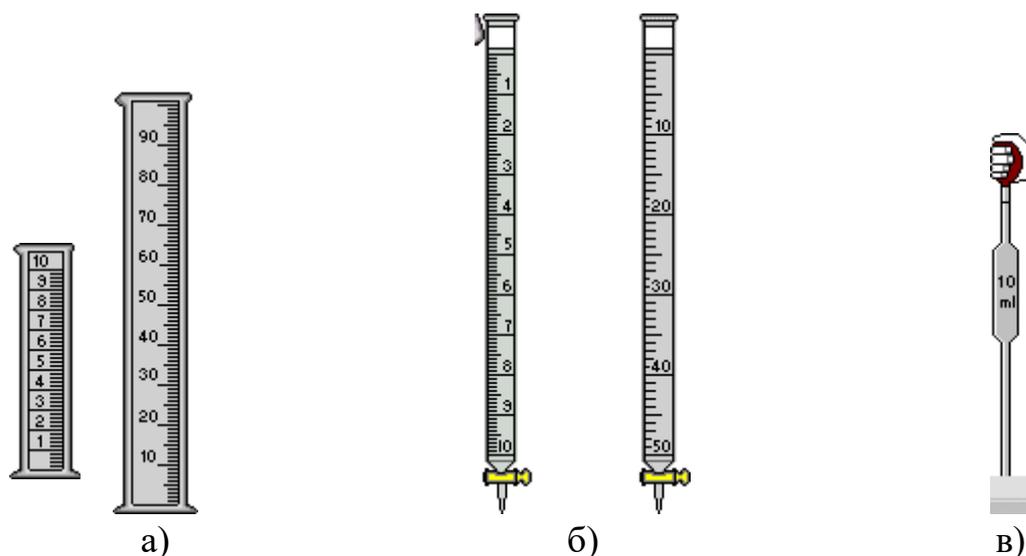


Рис. 3. Мерная посуда: а – мерные цилиндры; б – бюретки; в – пипетка

Бюретки (рис. 3 б) позволяют точно отмерить любой объем жидкости в пределах ее вместимости.

Объемные бюретки представляют собой стеклянные градуированные трубки, снабженные притертым краном или стеклянным капилляром, присоединенным к бюретке с помощью резиновой трубки.

Обычно используют бюретки вместимостью 25–50 мл.

Бюретками можно отмеривать объем с точность до 0,05 мл. Перед работой бюретки укрепляют в штативе.

Значение объема отмечается по нижнему уровню мениска, если раствор в бюретки прозрачен. Если раствор в бюретке непрозрачен, отсчет ведут по верхнему уровню жидкости. Перед заполнением бюретки нужным раствором ее предварительно дважды ополаскивают соответствующим раствором. Если проводят титрование, то при каждом титровании заполняют бюретку жидкостью до нулевого деления, удаляя пузырьки воздуха. Для удаления пузырьков воздуха нужно загнуть сливную трубку под углом, открыть зажим. Пузырек воздуха выходит, и стеклянный наконечник заполняется раствором. По окончании работы раствор из бюретки сливают, а бюретку промывают дистиллированной водой и закрывают верхнее отверстие колпачком для защиты от пыли.

Мерные колбы предназначены для приготовления растворов точной концентрации и могут быть вместимостью от 10 мл до 2 л. Они представляют собой круглые плоскодонные сосуды с узким длинным горлом (шейкой). На шейке есть кольцевая метка, до которой следует наполнить колбу. Если наполнить мерный сосуд жидкостью точно до метки, то объем жидкости при

комнатной температуре будет соответствовать вместимости, указанной на стенке мерной колбы.

Фарфоровая посуда. К фарфоровой посуде относят тигли, чашки, ступки, кружки, воронки Бюхнера. Чашки и тигли используют для выпаривания жидкости и прокаливания твердых веществ, так как они выдерживают температуру выше 1000 °С. Для измельчения твердых веществ используют фарфоровые ступки, для фильтрования жидкостей под вакуумом – воронки Бюхнера.

### **Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по работе и рекомендуемой литературой [1].
2. Ознакомиться с порядком выполнения работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Что изучает химия? Сформулируйте закон сохранения материи.
  - 3.2. Какими физическими свойствами обладают вещества?
  - 3.3. Что такое химические свойства веществ?

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- 1) ознакомиться с правилами по технике безопасности и расписаться в журнале по технике безопасности (ТБ) при работе в химической лаборатории;
- 2) рассмотреть различные виды химической посуды и изучить ее применение в лабораторном практикуме;
- 3) выполнить некоторые операции лабораторной химической практики, связанные с измерением объемов жидкостей с помощью мерной химической посуды;
- 4) подготовить отчет по работе.

### **Оборудование и реактивы**

Мерная посуда: мерная колба, бюретка, пипетки (градуированные, Мора), мерный цилиндр; посуда общего назначения: пробирки, штатив для пробирок, колбы конические, круглодонные, воронки, химический стакан, 2 % раствор хлорида натрия.

## Методика и порядок выполнения работы

1. Ознакомьтесь с правилами техники безопасности при работе с веществом и мерами оказания первой помощи при несчастных случаях в химической лаборатории.

2. Ознакомьтесь с различными видами химической посуды и ее назначением.

3. С использованием мерной химической посуды выполните следующие лабораторные операции (приемы отбора жидкости):

3.1. Отмерьте точный объем раствора – 100 мл 2 % раствора хлорида натрия. Продумайте, какую химическую посуду необходимо использовать для выполнения данной лабораторной операции.

3.2. Отмерьте 100 мл 2 % раствора хлорида натрия. Продумайте, какую мерную посуду необходимо использовать для выполнения данной лабораторной операции.

3.3. Отберите пипеткой 5 мл раствора (2 % NaCl) в колбу емкостью 50 мл.

3.4. Подготовьте бюретку к работе и отберите 11,5 мл раствора хлорида натрия.

## Указания по оформлению отчета

Отчет о работе в лабораторном журнале должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования, используемого в данной работе;
- в) краткую методику выполняемой работы, рисунки различных видов посуды общего назначения, мерной посуды с указанием их назначения;
- г) выводы.

## Контрольные вопросы

1. Перечислите основные правила техники безопасности при работе в химической лаборатории.

2. Назовите вещества, при работе с которыми необходимо точно выполнять правила техники безопасности.

3. Назовите правила безопасной работы с токсичными веществами.

4. Какое свойство вещества называют горючестью?

5. Какие предосторожности необходимо соблюдать при работе с кислотами и щелочами?

6. Какие меры необходимо предпринять при попадании кислоты на кожу?
7. Какую первую помощь необходимо оказать при ожоге щелочами?
8. Какую первую помощь необходимо оказать при химическом ожоге глаз?
9. Назовите правила безопасной работы со стеклянной посудой и правила оказания первой помощи при порезах.
10. Какие виды химической посуды используют в лаборатории?
11. Что такое мерная посуда?
12. Каково назначение мерного цилиндра, бюретки, пипетки, мерной колбы?
13. Уровень каких растворов устанавливают по нижнему краю мениска? По верхнему краю мениска?

## Лабораторная работа №2

### Важнейшие классы неорганических соединений. Получение и изучение свойств оксидов, гидроксидов и солей

#### Цель работы

Ознакомление с реакциями получения оксидов металлов и неметаллов, их гидроксидов, а также с химическими свойствами основных классов неорганических соединений: оксидов, кислот, оснований, солей; закрепление навыков экспериментальной работы с веществами и аппаратом Киппа.

(Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.)

#### Теоретические положения

В настоящее время известно около 300 тыс. неорганических соединений. Их можно разделить на три важнейших класса оксиды, гидроксиды (основания, кислоты) и соли. На рис. 4. приведены важнейшие классы неорганических соединений.

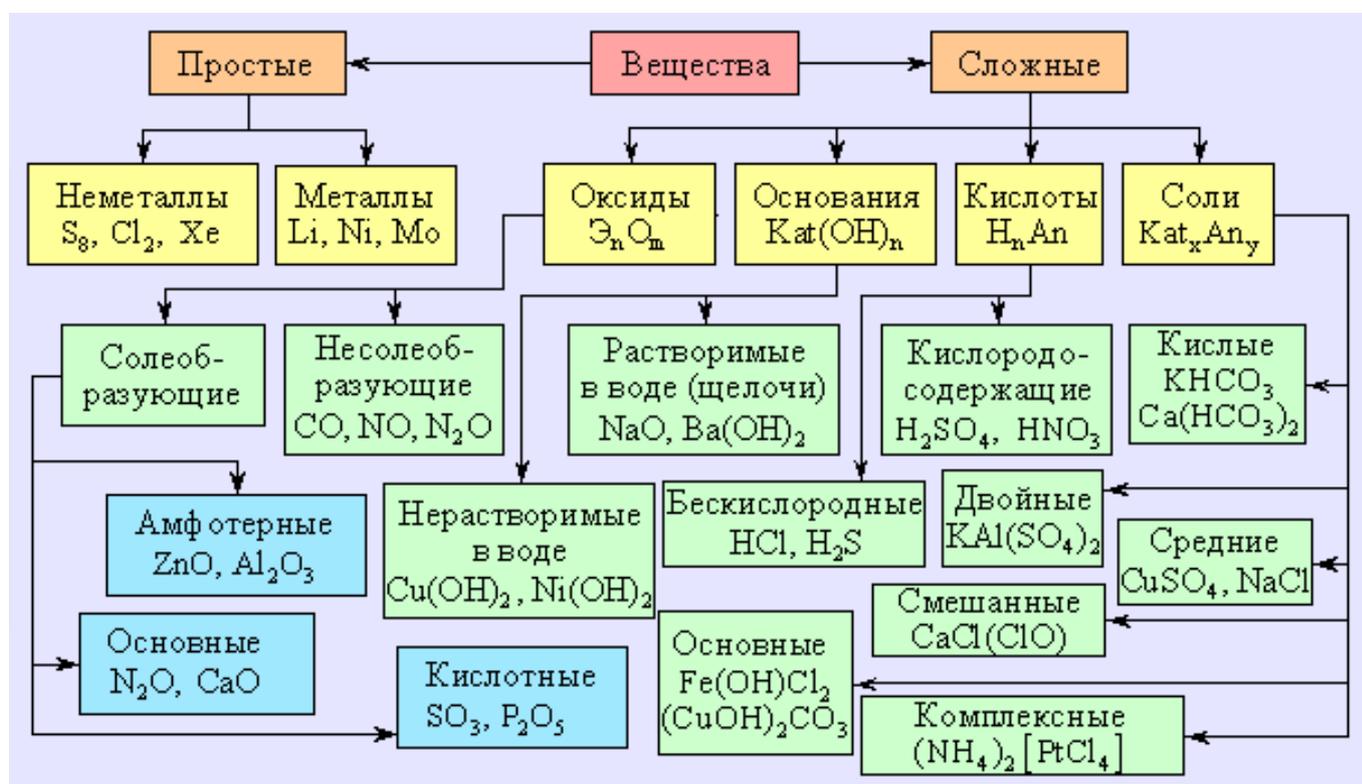
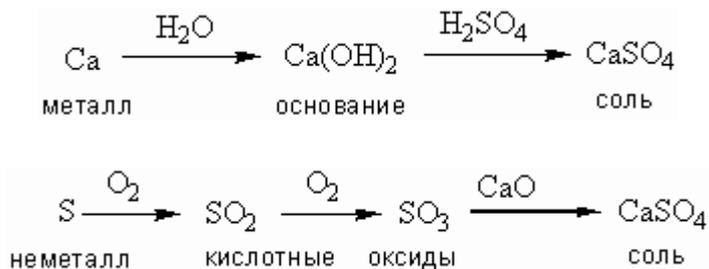
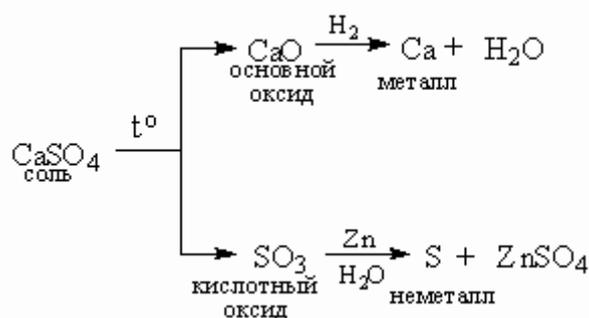


Рис. 4. Важнейшие классы неорганических соединений

Между классами неорганических соединений существует важная связь, которую называют генетической («генезис» по-гречески обозначает «происхождение»). Эта связь заключается том, что из веществ одного класса можно получить вещества других классов. Существует два основных пути генетических связей между веществами: один из них начинается металлами, другой – неметаллами. Например, сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  можно получить либо из металла кальция, либо другим путем – из неметалла серы:



С другой стороны, из соли можно опять получить металл и неметалл:



Следует отметить что, генетические связи между разными классами соединений очень многообразны.

Оксиды – сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов кислорода и какого-нибудь другого элемента. Оксиды делятся на солеобразующие и неспеобразующие (не образующие солей ни с кислотами, ни с щелочами). Спеобразующие оксиды делятся на основные (их гидраты – основания), кислотные (их гидраты – кислоты), амфотерные (их гидраты проявляют свойства, как кислот, так и оснований).

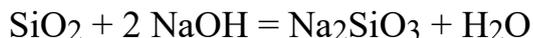
Большинство кислотных оксидов хорошо реагирует с водой, образуя кислоту. Кислотному оксиду всегда соответствует определенная кислота:

$\text{CO}_2$  (оксид углерода) –  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (угольная кислота);

$\text{SO}_3$  (оксид серы VI) –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (серная кислота);

$\text{SiO}_2$  (оксид кремния) –  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (кремниевая кислота).

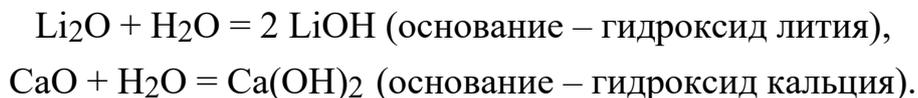
Кислотные оксиды реагируют с основаниями. Например:



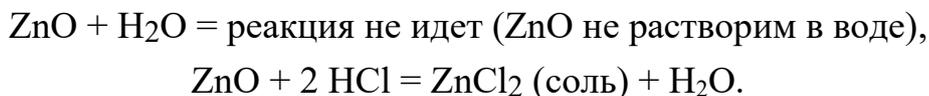
кислотный    щелочь  
оксид

Поскольку реакция с основаниями является общей для всех кислотных оксидов, им можно дать такое определение: оксиды, которые взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды, называются кислотными оксидами.

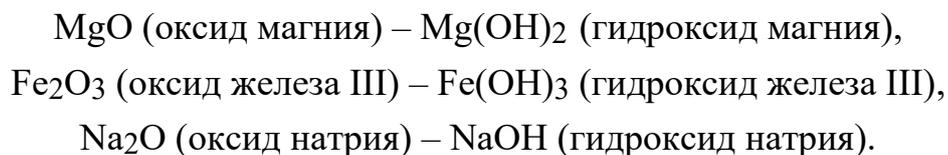
Основные оксиды образуются только металлами. Некоторые из них легко реагируют с водой, давая соответствующее основание:



Существует, большое количество нерастворимых основных оксидов. Их относят именно к основным оксидам благодаря реакциям с кислотами:



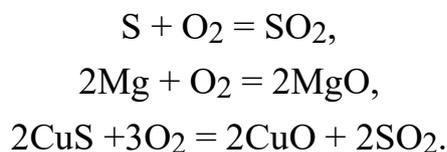
Каждому основному оксиду соответствует определенное основание, например:



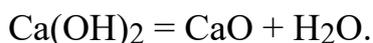
Оксиды, которые взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды, называются основными оксидами.

Способы получения оксидов:

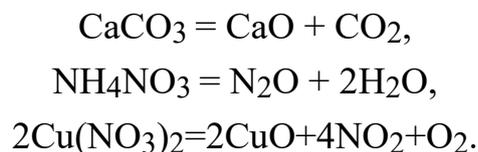
1. Окисление простых и сложных веществ:



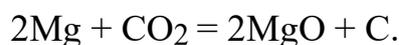
## 2. Разложение гидроксидов:



## 3. Разложение карбонатов и других солей:



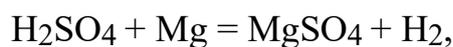
## 4. Взаимодействие металла с другим оксидом:



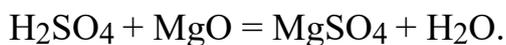
Гидроксиды – продукты соединения оксидов с водой. Различают гидроксиды основные (основания), кислотные (кислоты) и амфотерные (амфолиты).

Кислоты – электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Все кислоты, независимо от их происхождения, объединяет общее свойство – они содержат реакционно-способные атомы водорода.

Свойства кислот определяются тем, что они способны заменять в своих молекулах атомы водорода на атомы металлов. Например:

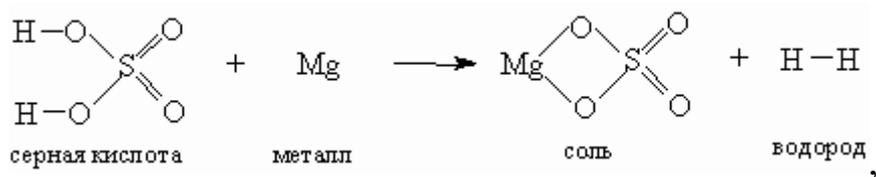


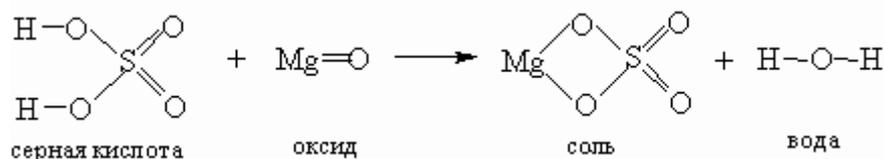
серная металл соль водород  
кислота



серная оксид соль вода  
кислота

Уравнения выше приведенных реакций в виде структурных формул:

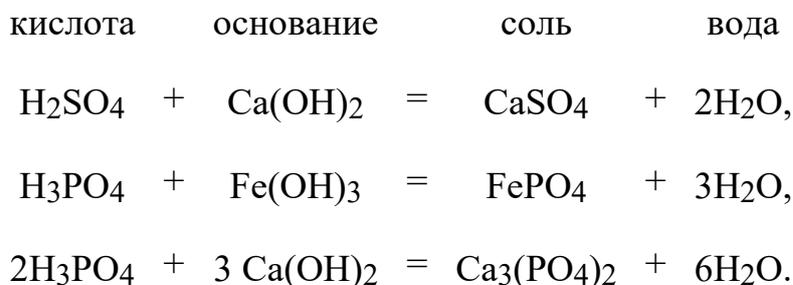




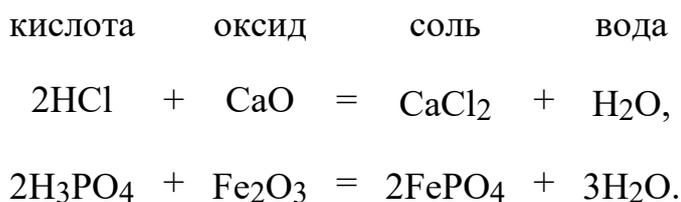
Рассмотрим важнейшие химические свойства кислот.

1. Действие растворов кислот на индикаторы. Практически все кислоты (кроме кремниевой) хорошо растворимы в воде. Растворы кислот в воде изменяют окраску веществ – индикаторов. По окраске индикаторов определяют присутствие кислоты. Индикаторы лакмус, метиловый оранжевый окрашиваются растворами кислот в красный цвет.

2. Взаимодействие кислот с основаниями. Эта реакция, как вы уже знаете, называется реакцией нейтрализации. Например:



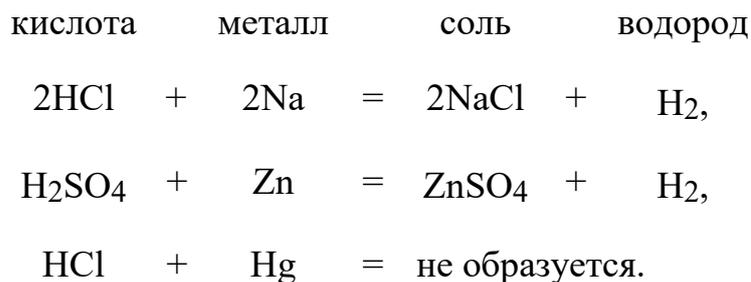
3. Взаимодействие кислот с основными оксидами. С основными оксидами кислоты также вступают в реакции нейтрализации:



Последнюю реакцию используют для очистки железа от ржавчины (оксидов железа). Фосфорная кислота, убирая с поверхности металла его оксид, с самим железом реагирует очень медленно. Оксид железа превращается в растворимую соль  $\text{FePO}_4$ , которую смывают водой вместе с остатками кислоты.

4. Взаимодействие кислот с металлами.

Такие металлы как натрий, кальций, цинк реагируют очень активно с выделением газообразного водорода и большого количества тепла.



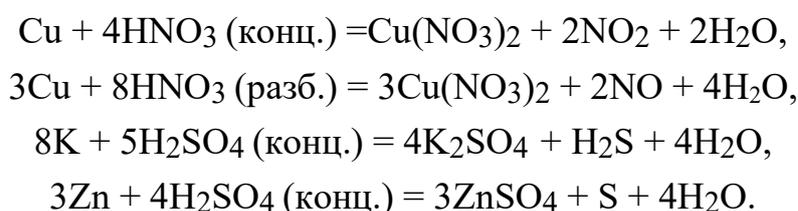
По реакционной способности в отношении кислот все металлы располагаются в ряд активности металлов (табл. 1). Слева находятся наиболее активные металлы, справа – неактивные. Чем левее находится металл в ряду активности, тем интенсивнее он взаимодействует с кислотами.

Таблица 1

## Ряд активности металлов

Металлы, которые вытесняют водород из кислот	Металлы, которые не вытесняют водород из кислот
Li K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb (H)	Cu Hg Ag Pt Au

Следует помнить, что в реакциях кислот с металлами есть одно важное исключение. При взаимодействии металлов с азотной кислотой водород не выделяется. Это связано с тем, что азотная кислота содержит в своей молекуле сильный окислитель – азот в степени окисления +5. Поэтому с металлами в первую очередь реагирует более активный окислитель N<sup>+5</sup>, а не H<sup>+</sup>, как в других кислотах. Выделяющийся все же в каком-то количестве водород немедленно окисляется и не выделяется в виде газа. Это же наблюдается и для реакций концентрированной серной кислоты, в молекуле которой сера S<sup>+6</sup> также выступает в роли главного окислителя. Состав продуктов в этих окислительно-восстановительных реакциях зависит от многих факторов: активности металла, концентрации кислоты, температуры. Например:



Есть металлы, которые реагируют с разбавленными кислотами, но не реагирует с концентрированными (т.е. безводными) кислотами – серной кислотой и азотной кислотой. Эти металлы – Al, Fe, Cr, Ni и некоторые другие – при контакте с безводными кислотами сразу же покрываются продуктами окисления (пассивируются). Продукты окисления, образующие прочные пленки, могут растворяться в водных растворах кислот, но нерастворимы в кислотах концентрированных. Это обстоятельство используют в промышленности. Например, концентрированную серную кислоту хранят и перевозят в железных бочках.

Способы получения кислот:

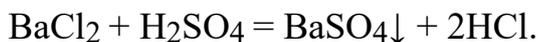
1. Взаимодействие кислотного оксида с водой:



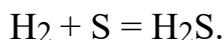
2. Вытеснение летучих кислот:



3. Взаимодействие соли и кислоты с образованием нерастворимой соли:



4. Взаимодействие водорода с неметаллом с образованием бескислородной кислоты:



Основания – электролиты, которые при диссоциации в качестве анионов образуют только гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ . Например:

NaOH – гидроксид натрия,

KOH – гидроксид калия,

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  – гидроксид кальция,

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  – гидроксид железа (III),

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  – гидроксид бария.

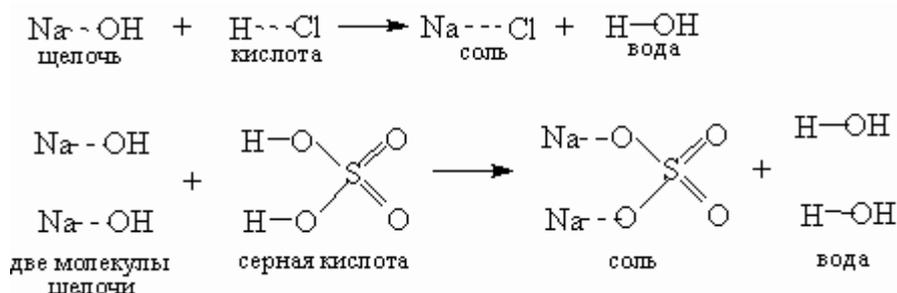
Основания бывают растворимыми и нерастворимыми. Растворимые основания называются щелочами. Растворы щелочей скользкие на ощупь («мыльные») и довольно едкие. Они разъедают кожу, ткани, бумагу, очень

опасны (как и кислоты) при попадании в глаза. Поэтому при работе со щелочами и кислотами необходимо пользоваться защитными очками.

Если раствор щелочи все-таки попал в лицо, необходимо промыть глаза большим количеством воды, а затем разбавленным раствором слабой кислоты (например, уксусной). Этот способ медицинской помощи основан на уже известной реакции нейтрализации.

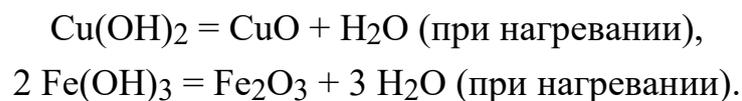
Щелочи составляют лишь небольшую часть всех оснований: NaOH – гидроксид калия (едкое кали), KOH – гидроксид натрия (едкий натр), Ca(OH)<sub>2</sub> – гидроксид кальция (его раствор называется известковой водой), Ba(OH)<sub>2</sub> – гидроксид бария и некоторые другие. Большинство оснований в воде нерастворимы. Это, например, Cu(OH)<sub>2</sub> – гидроксид меди (II), Fe(OH)<sub>3</sub> – гидроксид железа (III) и многие другие.

Химические свойства оснований связаны с их способностью отдавать другим соединениям гидроксид-ионы. Рассмотрим еще раз типичные реакции нейтрализации между щелочью и кислотой при помощи структурных формул:



Пунктирными линиями показаны наиболее слабые химические связи в основании и кислоте, которые разрываются в реакциях нейтрализации. Такая схема наглядно показывает различие между кислотами и основаниями: кислоты склонны отщеплять ионы водорода, а основания – гидроксид-ионы. В реакцию нейтрализации с кислотами легко вступают все основания, а не только щелочи.

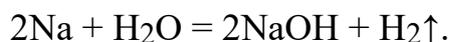
Еще одно важное химическое свойство оснований – способность разлагаться при нагревании на воду и основной оксид.



Растворы щелочей окрашивают индикаторы: лакмус – в синий цвет, фенолфталеин – в малиновый цвет. Индикатор метиловый оранжевый (или метилоранж) в растворах щелочей имеет желтый цвет.

Способы получения оснований:

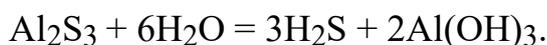
1. Взаимодействие металла с водой:



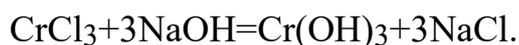
2. Взаимодействие оксида с водой:



3. Разложение соли водой (гидролиз):

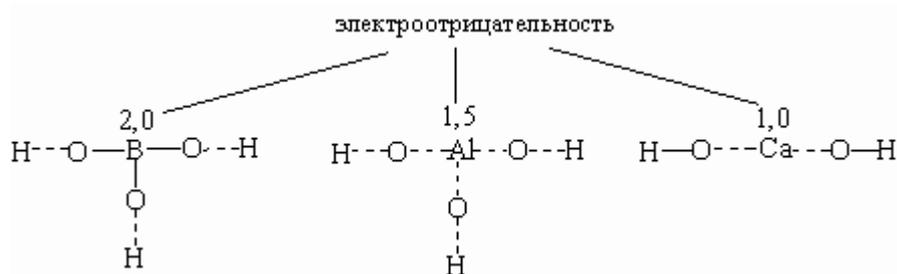


4. Взаимодействие соли и щелочи:



Амфотерными называются такие гидроксиды, которые способны отдавать в реакциях с другими соединениями как атомы (ионы) водорода, так и гидроксигруппы (анионы гидроксила). Амфотерными свойствами обладают гидроксиды:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

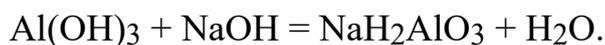
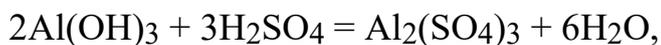
Объяснение проявления амфотерности у одних металлов и отсутствие ее у других следует искать в теории химической связи. Можно заметить, что амфотерные свойства проявляют те металлы, которые в Периодической таблице находятся наиболее близко к неметаллам. Как известно, неметаллы обладают большей электроотрицательностью (по сравнению с металлами), поэтому их связь с кислородом носит чисто ковалентный характер и отличается значительной прочностью. Связи между металлами и кислородом, как правило, ионные (из-за низкой электроотрицательности металлов). Такие связи менее прочны, чем ковалентные. Рассмотрим структурные формулы трех разных соединений: гидроксида бора  $\text{B}(\text{OH})_3$ , гидроксида алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



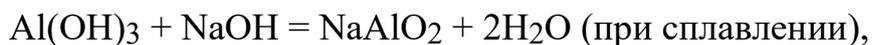
Соединение  $\text{B}(\text{OH})_3$  имеет внутри молекулы наиболее «ковалентную» связь бора с кислородом, поскольку бор ближе по электроотрицательности к кислороду, чем  $\text{Al}$  и  $\text{Ca}$ . Из-за высокой электроотрицательности бору энергетически выгоднее входить в состав отрицательно заряженной частицы – то есть кислотного остатка. Поэтому формулу  $\text{B}(\text{OH})_3$  чаще записывают как  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :  $\text{H}_3\text{BO}_3 = 3\text{H}^+ + \text{BO}_3^{3-}$  (в растворе).

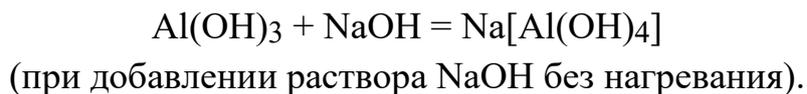
Кальций – наименее электроотрицательный из этих элементов, поэтому в его молекуле связь  $\text{Ca}-\text{O}$  носит ионный характер. Из-за низкой электроотрицательности для кальция выгодно существование в виде катиона  $\text{Ca}^{2+}$ :  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$  (в растворе). В связи с этим в структурных формулах пунктирными линиями отмечены связи, разрыв которых энергетически более выгоден.

Структурные формулы показывают, что соединение  $\text{B}(\text{OH})_3$  будет легче отдавать ионы водорода, чем ионы гидроксида, т.е. является кислотой (и по традиции должно быть записано сокращенной формулой  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), а  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – типичное основание. Гидроксид алюминия, в котором центральный атом имеет промежуточную электроотрицательность, может проявлять как свойства кислоты, так и основания – в зависимости от реагента по реакции нейтрализации. В первой из приведенных ниже реакций  $\text{Al}(\text{OH})_3$  реагирует как основание, а в следующих – как кислота:



причем если реакцию проводить при нагревании, то соль  $\text{NaH}_2\text{AlO}_3$  теряет одну молекулу воды и образуется алюминат натрия  $\text{NaAlO}_2$ . В растворе алюминат натрия, наоборот, легко присоединяет воду и существует в виде соли  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . Итак:





Таким образом, амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с растворами кислот, так и с растворами щелочей

Соли – электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (или ионы аммония), анионы кислотных остатков. Различают соли средние, кислые, основные.

Способы получения солей

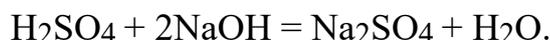
1. Взаимодействие простых веществ:



2. Взаимодействие оксидов:



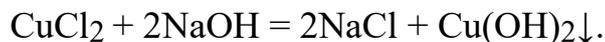
3. Взаимодействие кислот и оснований (нейтрализация):



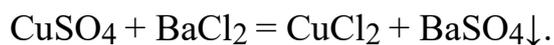
4. Взаимодействие соли и кислоты:



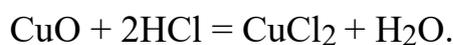
5. Взаимодействие соли и щелочи:



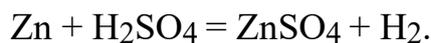
6. Взаимодействие двух солей (обменная реакция):



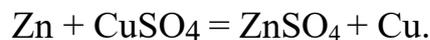
7. Взаимодействие оксида с кислотой:



8. Замещение водорода:



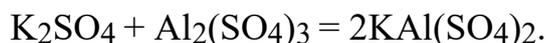
9. Замещение металла:



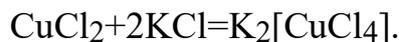
10. Термолиз кислых солей:



11. Взаимодействие двух солей (присоединение):

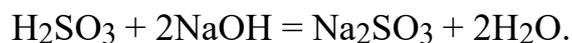


12. Взаимодействие двух солей (комплексообразование):



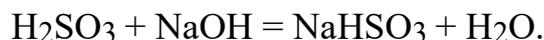
Все соли разделяются на средние, кислые и основные. Средние соли содержат только атомы металла и кислотного остатка.

Любую соль можно получить соответствующей реакцией нейтрализации. Например, сульфит натрия образуется в реакции между сернистой кислотой и основанием (едким натром). При этом на 1 моль кислоты требуется взять 2 моля основания:



сульфит натрия  
(средняя соль)

Если взять только 1 моль основания – то есть меньше, чем требуется для полной нейтрализации, то образуется кислая соль – гидросульфит натрия:



гидросульфит натрия  
(кислая соль)

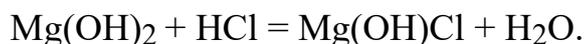
Кислые соли образуются многоосновными кислотами. Кислые соли, помимо ионов металла и кислотного остатка, содержат ионы водорода. Названия кислых солей содержат приставку «гидро» (от слова hydrogenium – водород). Например:

$\text{NaHCO}_3$  – гидрокарбонат натрия,

$\text{K}_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат калия,

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  – дигидрофосфат калия.

Основные соли образуются при неполной нейтрализации основания:



гидроксохлорид магния  
(основная соль)

Названия основных солей образуют с помощью приставки «гидроксо». Основные соли образуются только из многокислотных оснований. Однокислотные основания таких солей образовать не могут.

В табл. 2 приведены международные названия солей. Однако полезно знать также русские названия и некоторые исторически сложившиеся, традиционные названия солей, имеющих важное значение. Например, ни в коем случае нельзя путать соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и питьевую соду  $\text{NaHCO}_3$ . Если нечаянно использовать в пищу соду вместо питьевой соды, можно получить тяжелый химический ожог.

В химии и в технике до сих пор сохраняется много старинных названий. Например, каустическая сода – вовсе не соль, а техническое название гидроксида натрия  $\text{NaOH}$ . Если обыкновенной содой можно почистить раковину или посуду, то каустическую соду ни при каких обстоятельствах брать в руки или использовать в быту нельзя!

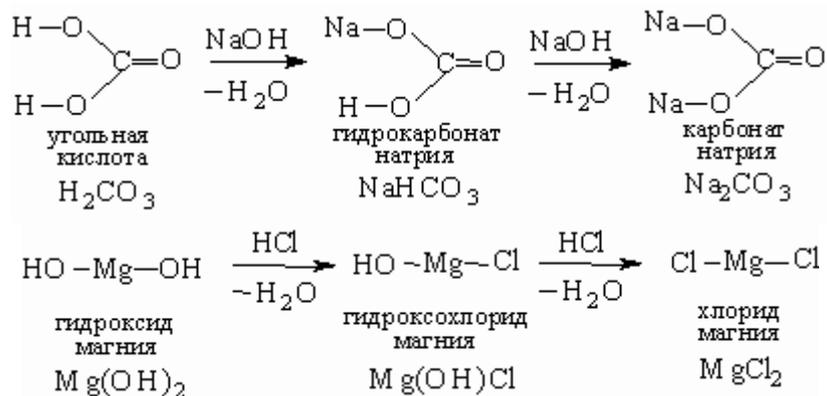
Таблица 2

Международные, русские и традиционные названия некоторых важных солей

Соль	Международное название	Русское название	Традиционное название	Применение
1	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Карбонат натрия	Натрий углекислый	Сода	В быту – как моющее и чистящее средство
1	2	3	4	5

$\text{NaHCO}_3$	Гидрокарбонат натрия	Натрий углекислый кислый	Питьевая сода	Пищевой продукт: выпечка кондитерских изделий
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Карбонат калия	Калий углекислый	Поташ	Применяется в технике
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Сульфат натрия	Натрий сернокислый	Глауберова соль	Лекарственное средство
$\text{MgSO}_4$	Сульфат магния	Магний сернокислый	Английская соль	Лекарственное средство

Строение солей аналогично строению соответствующих кислот и оснований. Ниже приведены структурные формулы типичных средних, кислых и основных солей:



### Задание для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Изучить теоретические положения по теме, используя литературу [1].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Какие вещества называются оксидами?
  - 3.2. Какие вещества являются кислотами?
  - 3.3. Назовите вещества – основания.
  - 3.4. Какие вещества принадлежат солям?

## Оборудование и реактивы

В работе используется аппарат Киппа (рис. 5), пробирки, спиртовка, пробиркодержатель; растворы соляной (20 %, 0,1 н.), серной кислот; растворы оснований: гидроксида натрия, гидроксида кальция; растворы солей: сульфата меди, ацетата свинца, хлорида цинка; кусочки магния, железа, цинка и меди; растворы индикаторов фенолфталеина, метилового оранжевого, лакмуса; мрамор.

Аппарат Киппа предназначен для получения газов (водорода, углекислого газа). Прибор выполнен из стекла. Состоит из сосуда объемом 250 мл и шаровой воронки с трубкой до дна аппарата. Отбор газа из сосуда осуществляется через двухходовой кран.



Рис. 5. Аппарат Киппа

### Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- провести реакции получения оксидов, оснований, кислот, амфотерных гидроксидов, средних, кислых и основных солей;
- провести опыты по изучению химических свойств основных классов неорганических соединений;
- подготовить отчет по работе.

## Методика и порядок выполнения работы

### Опыт №1. Получение оксидов и изучение их свойств

Получите в пробирке голубой осадок гидроксида меди (II) взаимодействием нескольких капель раствора сульфата меди с раствором щелочи. Осторожно нагревайте полученный осадок. Как изменяется цвет осадка? Составьте уравнения реакций.

К полученному осадку оксида меди (II) добавьте 10–12 капель разбавленной серной кислоты. Осторожно нагрейте пробирку. Отметьте цвет полученного раствора. Напишите уравнение реакции.

Зарядите аппарат Киппа для получения углекислого газа. Для этого выньте пробку с краном из верхнего тубуса и через него загрузите средний резервуар кусочками мрамора. Закройте верхний тубус пробкой с газоотводной трубкой и откройте кран (1). Через воронку (3) налейте 20 % раствор соляной кислоты так, чтобы она слегка покрывала мрамор. После этого закройте кран. Если прибор герметичен, выделяющийся при реакции углекислый газ, создавая повышенное давление, вытесняет кислоту в нижний резервуар, откуда она через нижний конец воронки поступает в ее шарообразную часть. Реакция прекращается. В целях предотвращения загрязнения воздуха лаборатории хлороводородом и поглощения его в верхнее отверстие аппарата вставьте предохранительную воронку с водяным затвором. Напишите уравнение реакции получения углекислого газа.

Пропустите диоксид углерода из аппарата Киппа в раствор гидроксида кальция. Запишите наблюдения и составьте уравнение реакции.

### Опыт №2. Получение оснований и изучение их свойств

В трех пробирках испытайте действие индикаторов – фенолфталеина, лакмуса, метилового оранжевого – на раствор щелочи. Запишите наблюдения.

Налейте в пробирку раствор щелочи, прибавьте к раствору каплю фенолфталеина. Добавляйте по каплям раствор соляной кислоты до исчезновения окраски индикатора. Составьте уравнения реакции.

Поместите в пробирку 6–8 капель раствора соли свинца. По каплям прибавляйте раствор щелочи до образования осадка, причем после прибавления каждой капли щелочи пробирку необходимо встряхивать. Отметьте цвет осадка и напишите уравнение реакции.

Нагрейте полученный осадок гидроксида свинца (II). Как изменится цвет осадка? Запишите наблюдения и составьте уравнение реакции.

### **Опыт №3. Получение кислот и изучение их свойств**

Положите в пробирку немного кристаллов ацетата натрия и прибавьте несколько капель серной кислоты. Определите по запаху, какое вещество образовалось.

В трех пробирках испытайте действие индикаторов – лакмуса, метилового оранжевого, фенолфталеина – на разбавленный раствор любой кислоты. Записать наблюдения.

В четырех пробирках испытайте действие разбавленного раствора соляной кислоты на магний, железо, цинк и медь. При необходимости можно нагреть содержимое пробирок. В каких случаях наблюдается химическая реакция? Напишите уравнения реакций. Отметьте положение металлов в электрохимическом ряду напряжений.

### **Опыт №4. Получение амфотерных гидроксидов и изучение их свойств**

В две пробирки внесите по 3 мл раствора любой соли цинка. По каплям добавляйте раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида цинка. К полученному осадку в первую пробирку прибавьте раствор кислоты, в другую – избыток раствора щелочи. Происходит ли растворение осадка в обеих пробирках? Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций. Сделайте вывод о химической природе гидроксида цинка.

### **Опыт №5. Получение средних солей и изучение их свойств**

В трех пробирках испытайте действие растворов: хлорида натрия на нитрат серебра, сульфата натрия на хлорид бария, хлорида кальция на карбонат натрия. Запишите наблюдения и составьте уравнения реакций.

### **Опыт №6. Получение кислых солей и изучение их свойств**

Налейте в пробирку раствор гидроксида кальция. Пропустите диоксид углерода из аппарата Киппа, полностью погрузив конец отводной трубки в пробирку с раствором гидроксида кальция. Проведите наблюдение вначале образования осадка средней соли карбоната кальция, а затем его растворение

вследствие образования кислой соли. Полученный раствор сохраните. Составьте уравнения реакций.

Полученный раствор гидрокарбоната кальция разделите на две части, одну из них необходимо прокипятить, а к другой – прилейте немного раствора гидроксида кальция. Запишите наблюдения (образование осадков в обеих пробирках, а также выделение пузырьков газа в одной из них). Составьте уравнения реакций превращения кислой соли в среднюю. Сделайте вывод об условиях получения и свойствах кислых солей.

### **Опыт №7. Получение основных солей и изучение их свойств**

К раствору сульфата кобальта (II) по каплям приливайте раствор гидроксида натрия до образования синего осадка. Составьте уравнение реакции образования основной соли  $(\text{CoOH})_2\text{SO}_4$ . Сохраните образовавшийся осадок.

Осадок основной соли разделите на две порции. К одной порции добавьте раствор щелочи до изменения цвета осадка, к другой – раствор серной кислоты до его растворения. Составьте уравнения реакций превращения основной соли в основание и основной соли – в среднюю.

### **Указания по оформлению отчета**

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткую запись по теоретическим положениям, включающую основные определения: оксиды (основные, кислотные), гидроксиды (кислоты, основания), соли (средние, кислые, основные);
- г) порядок выполнения работы;
- д) уравнения реакций получения и химических свойств изученных классов неорганических веществ;
- е) выводы.

### **Контрольные вопросы и упражнения**

1. Напишите реакции нейтрализации между кислотами и основаниями, в результате которых получают следующие соли:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

2. Напишите уравнения реакций, описывающие следующие химические превращения:

а)  $\text{ZnCl}_2 + \text{KOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow \text{осадок} \rightarrow \text{растворение осадка};$

б)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow \text{осадок} \rightarrow \text{растворение осадка};$

в)  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 + \text{LiOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow \text{осадок} \rightarrow \text{растворение осадка};$

г)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH}_{(\text{избыток})} \rightarrow \text{осадок} \rightarrow \text{растворение осадка}.$

3. Закончите уравнения реакций. Определите, какие соли (средние, кислые, основные) получаются при данном мольном соотношении реагентов. Назовите эти соли.

а)  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$

б)  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$

в)  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 =$

г)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 =$

д)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HBr} =$

е)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr} =$

4. Напишите уравнения реакций нейтрализации, в которых получаются следующие соли:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Назовите эти соли.

5. Используя периодическую таблицу Д.И. Менделеева, напишите формулы оксидов следующих элементов: калия, бария, железа (II), железа (III), хлора (VII), кремния (IV). Подчеркните формулы кислотных оксидов.

6. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

$\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_4;$

$\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4.$

## Лабораторная работа №3

### Основные понятия и законы стехиометрии. Определение молярной массы эквивалента металла

#### Цель работы

Ознакомиться с понятием эквивалента вещества и методикой расчета молярной массы эквивалента, связанной с законом эквивалентов, изучить экспериментальный способ определения молярной массы эквивалента металла, по объему вытесняемого им водорода из соединений (метод вытеснения водорода).

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Эквивалент (Э) – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Так же, как молекула, атом или ион, эквивалент безразмерен. И так же как в случае молекул, атомов или ионов, состав эквивалента выражают с помощью химических знаков и формул.

Моль эквивалентов – количество вещества содержащего  $6,02 \cdot 10^{23}$  эквивалентов. Массу одного моля эквивалентов называют молярной массой эквивалентов вещества ( $M_{\text{Э}}$ ), г/моль.

Для расчета молярной массы эквивалента вещества можно использовать формулы:

а) для простого вещества

$$M_{\text{Э}} = \frac{M_{\text{А}}}{\text{В}},$$

где  $M_{\text{А}}$  – молярная масса атома данного вещества; В – валентность атома.

б) для сложного вещества

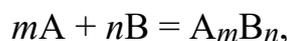
$$M_{\text{Э}} = \frac{M}{\text{В} \cdot n},$$

где  $M$  – молярная масса данного вещества;  $V$  – валентность функциональной группы;  $n$  – число функциональных групп в молекуле.

Все вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Массы участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов (закон эквивалентов):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}_1}}{M_{\text{Э}_2}}.$$

Закон эквивалентов для реакции



протекающей в растворе, можно записать следующим образом:

$$V_A N_A = V_B N_B,$$

где  $V_A$  и  $V_B$  – объемы реагирующих растворов, мл;  $N_A$  и  $N_B$  – их молярные концентрации эквивалентов, моль экв/л.

### Задание для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими основами метода определения эквивалента веществ по рекомендуемой литературе [1, 2].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Что такое химический эквивалент?
  - 3.2. Что такое молярная масса эквивалента?
  - 3.3. Как формулируется закон эквивалентов?

### Оборудование и реактивы

Для выполнения работы потребуется две бюретки, соединенные резиновым шлангом (наполненные водой), сосуд Ландольта, пробка с газоотводной трубкой, термометр, барометр; раствор соляной кислоты (1 : 4), навеска металла около 0,2 г.

## Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- выполнить эксперимент по определению молярной массы эквивалента металла;
- по данным опыта определить молярную массу эквивалента металла. Сравнив экспериментальное значение с теоретическим значением молярной массы эквивалента металла (Mg, Al, Zn), определить, какой металл был взят для реакции;
- подготовить отчет по работе.

## Методика и порядок выполнения работы

Метод основан на измерении объема водорода, который выделяется из кислоты при действии на нее металла.

1. Соберите прибор для определения эквивалента металла. Применяемый для этой цели прибор состоит из двух бюреток, укрепленных на штативе и соединенных резиновой трубкой. В такой сообщающийся сосуд наливают воду приблизительно до половины бюреток. Одну из бюреток сверху закрывают пробкой с отводной трубкой, к которой присоединяют сосуд Ландольта, где происходит реакция между кислотой и металлом. Другая бюретка служит приемником для воды, вытесняемой выделяющимся при реакции водородом.

2. Проверьте герметичность прибора. Для этого, не трогая бюретку с пробиркой, переместите другую бюретку вместе с лапкой штатива так, чтобы уровень воды в ней стал на 5–10 см выше, чем в первой бюретке. Если разница в уровнях не изменяется, прибор исправлен («держит»); если уровни в бюретках выравниваются, прибор негерметичен, пропускает воздух, о чем следует сообщить преподавателю.

3. В один отросток сосуда Ландольта налить раствор соляной кислоты (на одну четверть): поддерживая сосуд в наклонном положении, поместите навеску металла в другой отросток сосуда Ландольта и закройте сосуд пробкой с отводной трубкой от бюретки.

4. Приведите воду в бюретках к одинаковому уровню и отметьте уровень воды в открытой бюретке (мл). Отчет производите по нижнему мениску воды с точностью до 0,1 мл.

5. Стряхните металл в кислоту (смойте его кислотой). Наблюдайте выделение водорода и вытеснение воды из бюретки.

По окончании реакции дайте пробирке охладиться на воздухе, после чего снова приведите воду в бюретках к одинаковому уровню. Запишите новый уровень воды в открытой бюретке.

Объем выделившегося водорода определяют по разности уровней воды в любой из бюреток до и после опыта при давлении в закрытой бюретке, равном атмосферному. Давление газа в закрытой бюретке равно атмосферному, если вода в обеих бюретках находится на одном уровне.

Даже при комнатной температуре пар над поверхностью воды обладает заметным давлением. Это следует учитывать при вычислении объема газа, собранного над водой. Поэтому для определения парциального давления водорода необходимо от общего (атмосферного) давления, под которым находится водород, вычесть давление насыщенного водяного пара.

6. По опытным данным рассчитайте молярную массу эквивалента металла. Для этого:

а) по разности уровней воды до и после реакции рассчитайте объем выделившегося водорода;

б) рассчитайте объем водорода при нормальных условиях, используя уравнение газового состояния

$$\frac{V_0 \cdot p_0}{T_0} = \frac{V \cdot p}{T},$$

где  $V_0$  – объем выделившегося водорода при н.у., мл;  $p_0$  – парциальное давление водорода при н.у., равное 101,3 кПа (760 мм рт. ст.);  $T_0$  – температура, 273 К;  $V$  – объем выделившегося водорода при условиях опыта, мл;  $p$  – парциальное давление водорода при данных условиях, кПа (мм рт. ст.);  $T$  – температура опыта, К.

Для определения парциального давления водорода необходимо от общего (атмосферного) давления, под которым находится водород, вычесть давление насыщенного водяного пара  $h$  (табл. 3):

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{атм}} - h;$$

в) рассчитайте теоретическое значение молярной массы эквивалента Mg, Al, Zn;

## Давление насыщенного водяного пара

Температура, °С	Давление		Температура, °С	Давление	
	кПа	мм рт.ст.		кПа	мм рт.ст.
13	1,49	11,2	22	2,64	19,8
14	1,58	11,9	23	2,81	21,1
15	1,68	12,6	24	2,99	22,4
16	1,81	13,6	25	3,17	23,8
17	1,93	14,5	26	3,36	25,2
18	2,07	15,5	27	3,56	26,7
19	2,20	16,5	28	3,75	28,1
20	2,33	17,5	29	3,97	29,8
21	2,49	18,7	30	4,21	31,6

г) рассчитайте опытное значение молярной массы эквивалента металла, согласно закону эквивалентов:

$m$  г металла вытесняют  $V_0$  мл водорода

$x \gg \gg \gg 11200 \gg \gg$

Сравнивая полученное значение молярной массы эквивалента с теоретическим значением молярной массы эквивалента металла (Mg, Al, Zn), определите, какой металл был взят для реакции;

д) рассчитайте ошибки опыта:

1) абсолютную:  $e = M_{\text{Э}}(\text{теор}) - M_{\text{Э}}(\text{прак})$ ,

2) относительную:  $\delta = \frac{e}{M_{\text{Э}}(\text{теор})} 100\%$ .

Запишите уравнение реакции взаимодействия металла с соляной кислотой.

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- название выполняемой работы, цель;
- перечисление оборудования и реактивов;
- краткие теоретические положения;
- ход работы: краткое описание методики определения эквивалента металла;

д) рисунок прибора, используемого для определения эквивалента металла;

е) данные опыта:

- навеска металла, г;
- уровень воды в бюретке до и после реакции, мл;
- температура, К;
- атмосферное давление, кПа;
- давление водяного пара, кПа;
- давление водорода, кПа.

ж) расчет опытной молярной массы эквивалента металла на основе закона эквивалентов, абсолютной и относительной ошибки опыта;

з) выводы.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют эквивалентом вещества?
2. Как определить эквивалент кислоты, основания, соли в кислотно-основных реакциях?
3. Как определить эквивалент вещества в окислительно-восстановительных реакциях?
4. Что такое моль эквивалентов и молярная масса эквивалентов?
5. Рассчитайте молярные массы эквивалента следующих веществ в реакциях обмена: NaOH, H<sub>2</sub>S, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH. Составьте уравнения реакций.
6. К раствору, содержащему 1 г соляной кислоты, прибавили раствор, содержащий 1 г гидроксида натрия. Будет ли полученный раствор нейтральным, кислым или щелочным? Ответ подтвердите расчетом.
7. Какую навеску алюминия растворили в кислоте, если объем выделившегося водорода при  $T = 291 \text{ К}$  и  $p_{\text{H}_2} = 734 \text{ мм рт. ст.}$  равен 113 мл?
8. Молярная масса эквивалента металла равна 56 г/моль. Сколько мл кислорода (н.у.) образуется при разложении 1,28 г оксида этого металла?

## Лабораторная работа №4

### Определение свойств атомов и веществ, связанных с их строением. Электронная структура атомов и одноатомных ионов

#### Цель работы

Изучить теоретические сведения по строению атома, установить связь между строением атомов и их свойствами, рассчитать энергии активации электронов, овладеть навыками составления формул, выражающих электронную конфигурацию атомов и одноатомных ионов металлических и неметаллических элементов, исследовать прочность кристаллических решеток веществ разного типа.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

**Атом** – наименьшая (неделимая химическим путем) часть элемента, сохраняющая все свойства, определенные зарядом ядра и электронной оболочкой. Составная часть вещества, содержащая одинаковые атомы, называется **химическим элементом**. Классификация атомно-молекулярных частиц и образований приведена на рис. 6.

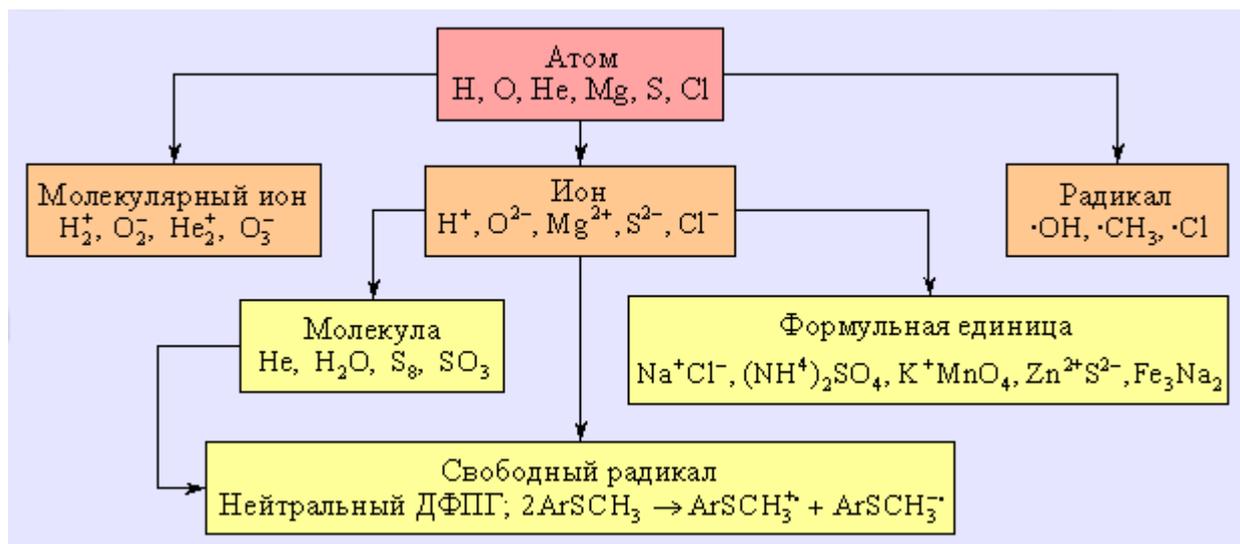


Рис. 6. Классификация атомно-молекулярных частиц и образований

Спектр служит одной из важнейшей характеристик атома и отражает его внутреннее строение.

Свет, испускаемый нагретыми телами (например, Солнцем), представляет собой волновые колебания электрической и магнитной энергии. Чем больше частота электромагнитной волны, тем большую энергию она несет. Волны света с разной энергией оказывают разное влияние на сетчатку глаза. Световые волны высокой частоты воспринимаются нами как фиолетовые. Если постепенно уменьшать частоту (увеличивать длину волны света), то цвет становится сначала синим, потом голубым, зеленым, желтым, оранжевым и, наконец, красным. Красный свет несет меньше всего энергии.

Спектр электромагнитного излучения на самом деле гораздо шире, чем может увидеть человеческий глаз (рис. 7). Левее фиолетовой области находится невидимая глазу ультрафиолетовая область спектра. Еще левее находятся очень коротковолновые рентгеновские лучи и совсем коротковолновые космические лучи, которые несут так много энергии, что опасны для живых организмов. К красной области примыкает невидимая инфракрасная область спектра, затем следуют микроволновая и радиоволновая области. Эти волны несут меньше энергии, чем видимый и ультрафиолетовый свет. Длины волн измеряются в метрах (радиоволны), сантиметрах (микроволны) и – чаще всего – в нанометрах (видимая и ультрафиолетовая области). Нанометр (нм) – миллиардная часть метра ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Видимая человеку область спектра простирается примерно от 400 до 800 нм.

Нагретые тела испускают свет, потому что это позволяет им избавиться от избытка энергии. Если кусок железа нагревать на сильном огне, он начинает светиться сначала темно-вишневым, а потом красным светом. Точно так же другие элементы в сильно разогретом состоянии могут испускать свет, который можно разложить на составляющие его волны с помощью спектрометра. При внесении металла или его соли в пламя образующийся пар взятого вещества, состоящий из атомов или ионов металлов, поглощает и испускает фотоны определенной длиной волны  $\lambda$ . Если  $\lambda$  соответствует видимой области спектра, то пламя окрашивается в определенный цвет. По цвету пламени, сравнивая его со спектром видимой области можно определить  $\lambda$  и рассчитать энергию активации  $E_a$  электронов в атомах или ионах исследуемого металла.

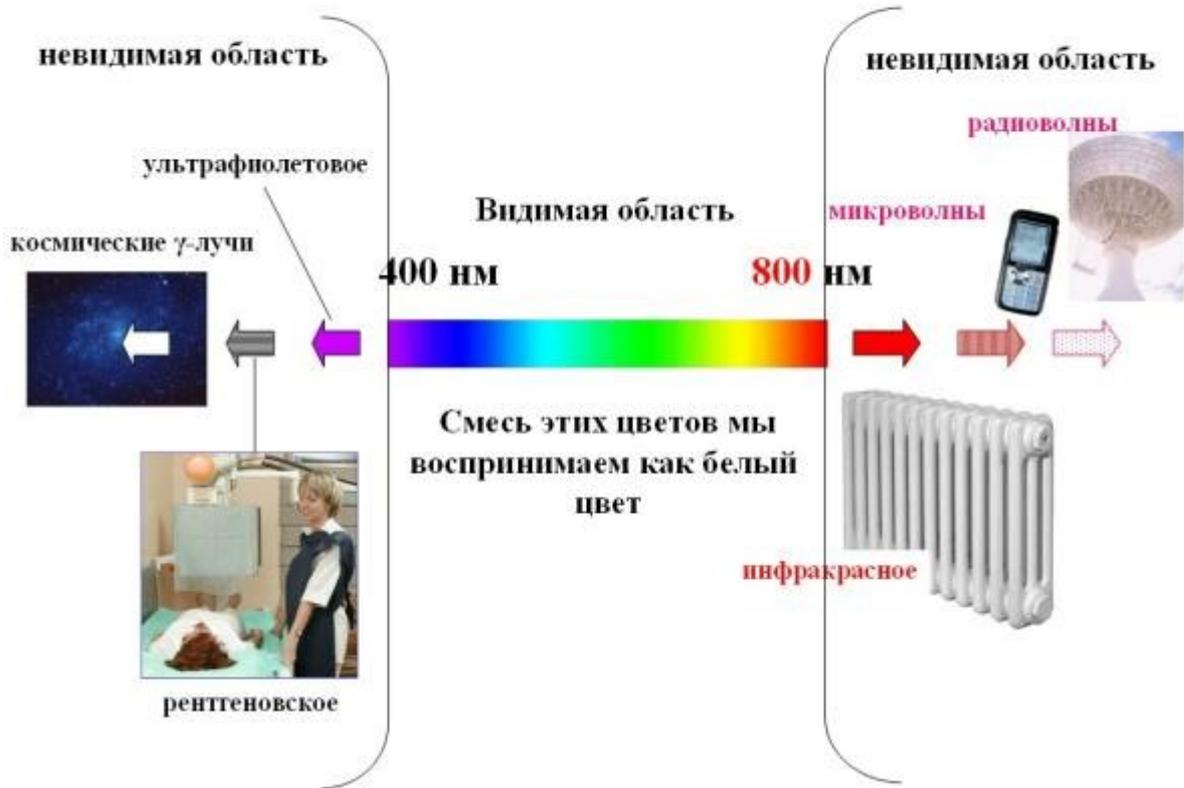


Рис. 7. Длины волн и названия некоторых видимых и невидимых областей солнечного спектра

Такие спектры называются спектрами испускания. Спектр испускания водорода (рис. 8) оказался не сплошным, как у солнечного света, а линейчатым.

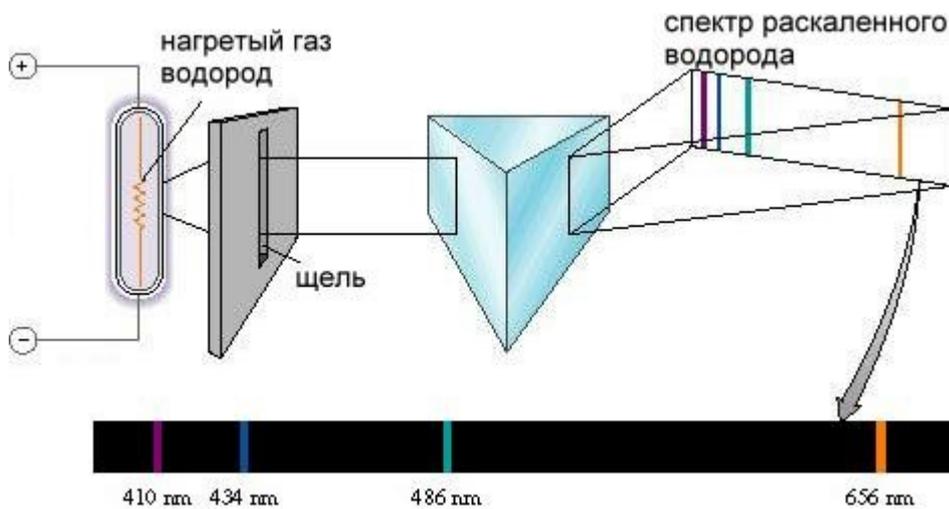


Рис. 8. Спектр испускания раскаленного атомарного водорода

Водород в водородной лампе разогревается сильным электрическим разрядом. Свет лампы, пройдя через призму, дает спектр, состоящий из отдельных линий. На рисунке 8 показана только видимая область спектра с низким разрешением (отдельные тонкие линии слились). Позже с совершенствованием спектрометров были открыты серии линий в ультрафиолетовой и в инфракрасной области.

Согласно квантово-механическим представлениям состояние каждого электрона в атоме химического элемента определяется значениями четырех квантовых чисел.

1. Квантовое число  $n$  – главное, определяющее энергию электрона в атоме водорода и одноэлектронных системах ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и т. д.). В этом случае энергия электрона

$$E = \frac{-m \cdot e^4}{2 \cdot \hbar^2 n^2},$$

где  $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$  кг – масса электрона;  $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$  кл;  $n$  – главное квантовое число, принимающее целочисленные действительные положительные значения: 1, 2, 3, 4 и т.д.;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  – приведенная постоянная Планка.

Главное квантовое число  $n$  принимает значения от 1 до  $\infty$ . Чем меньше  $n$ , тем больше энергия взаимодействия электрона с ядром. При  $n = 1$  атом водорода находится в основном состоянии, при  $n > 1$  – в возбужденном.

Совокупность электронных состояний с определенным значением главного квантового числа называют квантовым (или электронным) уровнем (или слоем).

2. Орбитальное квантовое число  $l$ . Движение электрона в поле ядра характеризуется орбитальным моментом количества движения (ОМКД), который связан с формой орбитали: чем меньше ОМКД, тем совершенней симметрия орбитали. Из решения уравнения Шредингера следует, что ОМКД дискретен. Его модуль относительно одной из координат (например,  $z$ ) определяется уравнением

$$|M_z| = \hbar \sqrt{l(l+1)},$$

где  $l$  – орбитальное квантовое число, которое принимает целочисленные положительные значения от 0 до  $(n-1)$ . Его принято обозначать не только цифрами, но и латинскими буквами: 0(*s*), 1(*p*), 2(*d*), 3(*f*), 4(*g*)...

Совокупность электронных состояний с определенным значением  $n$  и  $l$  называют квантовым (электронным) подуровнем.

3. Магнитное квантовое число  $m$  ( $m_l$ ). Из решения уравнения Шредингера проекция орбитального момента количества движения (ОМКД) на направление поля (ось  $z$ ) равна

$$M_z = m \cdot \hbar,$$

где  $m$  – магнитное квантовое число, принимающее целочисленные значения от  $-l$  до  $+l$ , включая нуль.

Магнитное квантовое число определяет величину проекции ОМКД на направление магнитного поля, т.е. ориентацию орбитали в пространстве. Орбитали одного подуровня ( $l = \text{const}$ ) имеют одинаковую энергию. Такое состояние называют вырожденным по энергии. Так  $p$ -орбиталь – трехкратно,  $d$  – пятикратно, а  $f$  – семикратно вырождены (рис. 9).

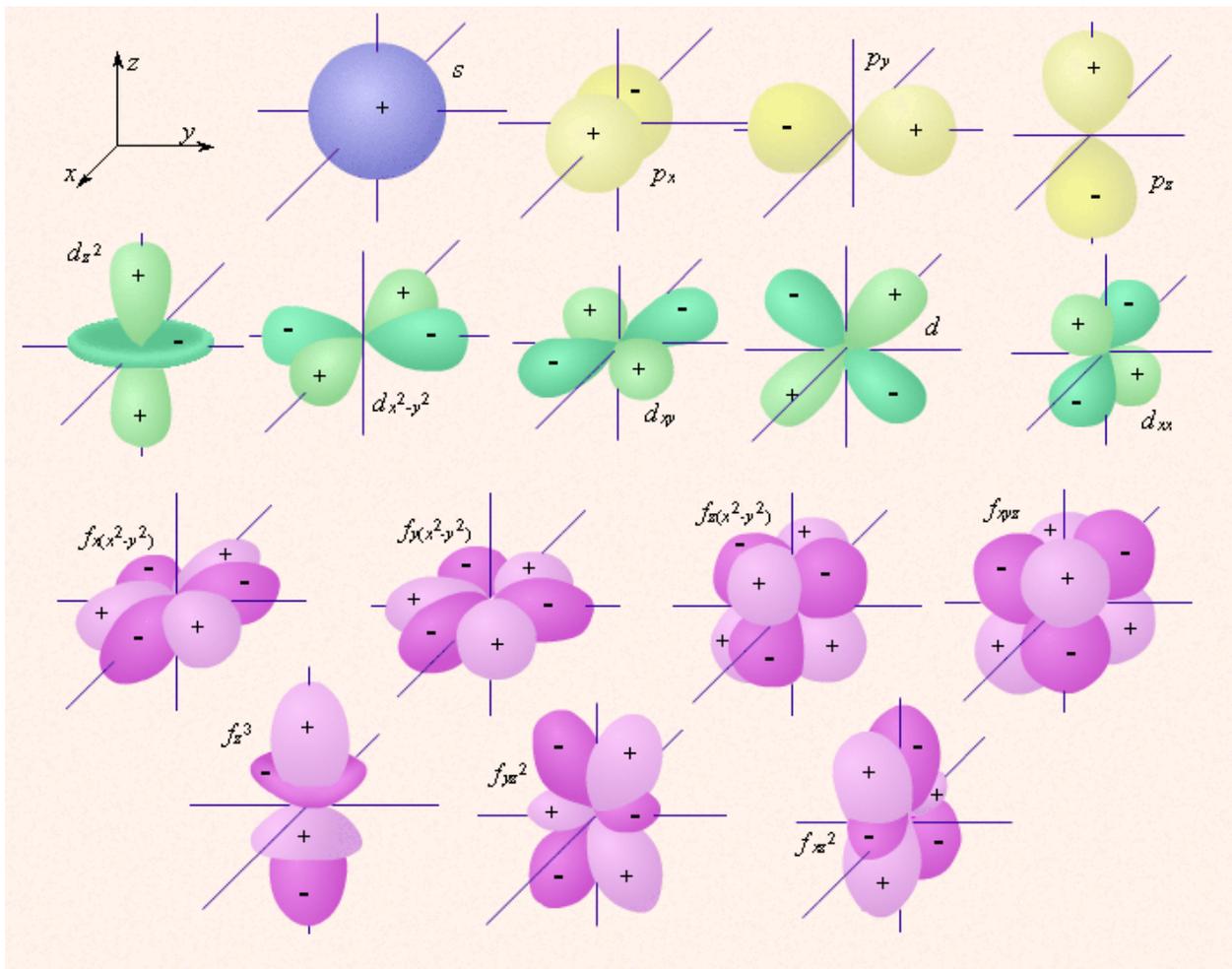


Рис. 9. Изображения  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталей

4. Спиновое квантовое число  $m_s$  имеет только два значения  $m_s = \pm 1/2$ , представляющие собой две проекции углового момента электрона на выделенную ось. Электроны с разными  $m_s$  обозначаются стрелками, направленными вверх  $\uparrow$  и вниз  $\downarrow$ .

Орбиталь является совокупностью электронных состояний с определенными значениями  $n, l, m$ . Часто ее называют квантовой ячейкой.

Распределение электронов по квантовым уровням и подуровням представляют электронными формулами. Форма записи для каждого подуровня атом Э с зарядом ядра  $Z$  имеет вид:  $Z^{\ominus} \dots n l^x$ , где  $n$  – главное квантовое число;  $l$  – буквенное обозначение орбитального квантового числа;  $x$  – число электронов на подуровне. Например, электронная формула лития –  $1s^2 2s^1$ , углерода –  $1s^2 2s^2 2p^2$ , хлора –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ .

Наряду с электронными формулами используют графическое изображение распределения электронов по орбиталям (квантовым ячейкам), которое дает дополнительную информацию о магнитном и спиновом квантовом числе. Элементы со сходной электронной конфигурацией атомов называют электронными аналогами.

Многие физико-химические свойства кристаллических веществ определяется типом химической связи между образующимися их частицами. Кристаллы подразделяют на молекулярные, атомные, ионные, металлические. Кристаллическая структура характеризуется правильным (регулярным) расположением частиц в строго определенных местах в кристалле. При мысленном соединении этих точек линиями получают пространственный каркас, который называют кристаллической решеткой. Точки, в которых размещены частицы, называются узлами кристаллической решетки. В узлах могут находиться ионы, атомы или молекулы. Эти частицы колеблются в узлах решетки около своего положения равновесия. К каждой частице, находящейся в кристалле, примыкает вплотную только определенное число соседних частиц. Это число ближайших соседних частиц называется координационным числом. В разных кристаллах наблюдаются разные координационные числа (рис. 10).

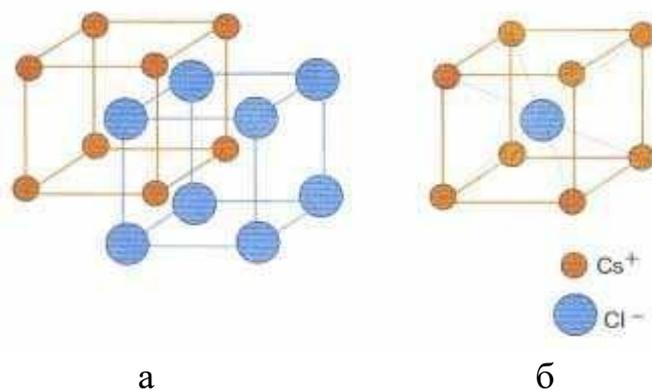


Рис. 10. Строение кристалла хлористого цезия  $\text{CsCl}$  (а) и объемноцентрированная кубическая элементарная ячейка этого кристалла (б).

Координационное число 8 по цезию и по хлору

Каждой элементарной ячейке соответствует свой способ плотной упаковки (рис. 11).

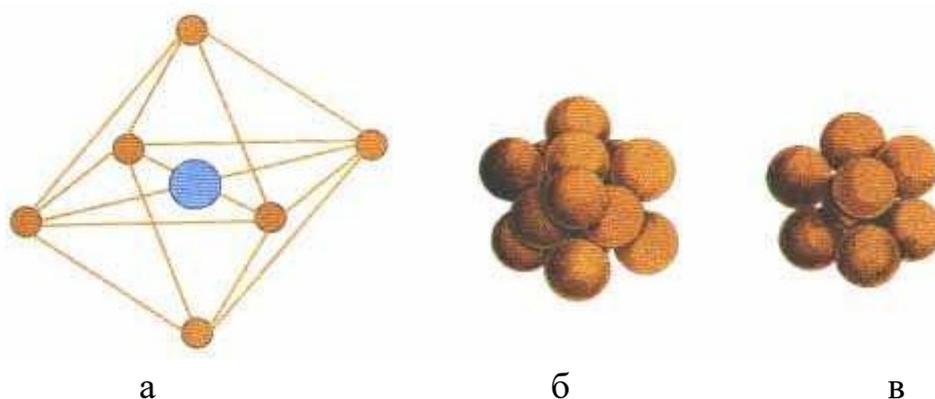


Рис. 11. Упаковка элементарной ячейки:

а – элементарная ячейка кристалла  $\text{NaCl}$ ; б – плотная гранецентрированная кубическая упаковка кристалла  $\text{NaCl}$ ; в – объемноцентрированная кубическая упаковка кристалла  $\text{CsCl}$

Элементарной ячейке  $\text{NaCl}$  соответствует гранецентрированная кубическая упаковка (рис. 11 б), а рассмотренной выше ячейке кристалла  $\text{CsCl}$  – объемноцентрированная кубическая упаковка (рис. 12 в). Названия упаковок говорят сами за себя: у гранецентрированной есть частица в центре каждой грани куба, а у объемноцентрированной – частица находится в центре куба.

Существуют и другие способы плотной упаковки. Интересно, что виды плотных упаковок и элементарных ячеек – универсальны, то есть могут встречаться в любых кристаллах – ионных, молекулярных и т.д.

От способа плотной упаковки зависит форма кристалла. А цвет, прочность, температура плавления и многие другие физические свойства зависят от частиц, которые составляют кристаллическую решетку.

Наиболее прочные кристаллические решетки – атомные и ионные – придают веществам тугоплавкость. Атомные кристаллы нерастворимы, а ионные кристаллы растворяются только в полярных растворителях (например, в воде). Кристаллические решетки типичных металлов придают им легкоплавкость и хорошую растворимость в жидкой ртути с образованием амальгам. Наименее прочные кристаллические решетки – у молекулярных кристаллов, что объясняет их легкоплавкость и хорошую растворимость либо в полярных (вода), либо в неполярных (бензол) растворителях (в зависимости от полярности своих молекул).

### **Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Строение атома» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы;
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Опишите основное уравнение квантовой механики – волновое уравнение Шредингера. Что дает его решение?
  - 3.2. Дайте определение квантовых чисел электрона, назовите их физический смысл.
  - 3.3. Перечислите принципы и правила заполнения электронами уровней и подуровней в многоэлектронных атомах.

### **Оборудование и реактивы**

Оборудование: спиртовка, стальная проволока.

Реактивы: сухие соли хлорида кальция, хлорида стронция, хлорида бария, металлы: железо, цинк, магний, раствор нитрата свинца, оксид кремния (IV), хлорид натрия, кристаллогидрат сульфата меди (медный купорос), сахароза, йод, олово, бензол, дистиллированная вода.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- выполнить эксперименты по определению энергии активации (возбуждения) электронов в атомах, электронной структуры атомов и одноатомных ионов металлов;
- по данным опытов определить свойства различных типов кристаллических решеток веществ;
- подготовить отчет по работе.

### Методика и порядок выполнения работы

#### Опыт №1. Определение энергии активации (возбуждения) электронов по цвету пламени

Чистую и предварительно очищенную стальную проволоку погрузите в насыщенный раствор соли металла (хлорида натрия, хлорида калия, хлорида кальция, хлорида стронция, хлорида бария), а затем внесите в бесцветное пламя спиртовки. Для каждой соли необходимо использовать свою чистую стальную проволоку. Отметьте цвет пламени. Пользуясь сведениями табл. 4, определите длину волны испускаемых фотонов.

Таблица 4

Длина волны  $\lambda$  видимого света спектра испускания и соответствующие им дополнительные цвета спектра поглощения

$\lambda$ , нм	Цвет спектра испускания	Цвет спектра поглощения
410	фиолетовый	зелено-желтый
450	синий	желтый
480–490		оранжевый
500	зеленый	пурпурный
560		фиолетовый
580	желтый	синий
600	оранжевый	
650	красный	сине-зеленый
740	пурпурный	зеленый

Рассчитайте энергию активации электронов атома исследуемого металла по формуле Планка:

$$E_a = h\nu = h(c/\lambda),$$

где  $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка;  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с – скорость света.

Результаты наблюдений и расчетов занесите в табл. 5 по форме:

Таблица 5

Катион металла	Электронная формула иона	Цвет пламени	Длина волны $\lambda$ , нм	Энергия активации электронов $E_a$ , Дж

Сравните  $E_a$  для щелочных и щелочно-земельных металлов.

### Опыт №2. Электронная структура атомов и одноатомных ионов металлов

В три пробирки налейте раствор нитрата свинца. В первую поместить железо, во вторую – цинк, в третью – магний. Через несколько минут осмотрите поверхность металлов, опущенных в раствор соли свинца. Составьте уравнения реакций. Заполните таблицу 6.

Таблица 6

До реакции		После реакции	
Химический знак атома или иона металла	Электронная формула атома или иона	Химический знак атома или иона металла	Электронная формула атома или иона
Fe	$\dots 3d^6 4s^2$		
Mg			
Zn			
Pb <sup>2+</sup>			

Приведите схему распределения в квантовых ячейках электронов, отвечающих сокращенным электронным формулам атомов: а) магния; б) железа; в) цинка; г) свинца.

Какими значениями квантовых чисел характеризуется атомная орбиталь формирующего электрона в атомах: а) магния; б) железа; в) цинка; г) свинца?

Найдите в периодической системе электронные аналоги свинца и запишите сокращенные формулы, выражающие электронную структуру атомов этих элементов.

### Опыт №3. Исследование физических свойств кристаллов различного типа

Для исследования возьмите оксид кремния (IV), хлорид натрия, кристаллогидрат сульфата меди (медный купорос), сахарозу, йод, олово.

В две пробирки поместите несколько крупинок исследуемого вещества. В одну добавьте воду, в другую – бензол. Взболтайте. Сделайте выводы о растворимости веществ.

Поместите вещество в тигель и, нагрев его на пламени, проверьте, способно ли оно плавиться.

Результаты наблюдений отметьте в таблице 7.

Таблица 7

Вещество	Цвет	Испытание		
		На плавкость	На растворимость	
			В воде	В бензоле
Хлорид натрия				
Оксид кремния (IV)				
Медный купорос				
Сахароза				
Йод				
Олово				

Сделайте вывод о кристаллических решетках исследованных веществ (атомные, ионные, молекулярные, металлические).

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткое теоретическое введение;
- г) порядок выполнения работы и описание опытов;

- д) расчетную часть опыта №1 и обсуждение результатов опыта №2, №3;  
 е) электронные формулы изученных атомов и ионов;  
 ж) выводы.

### Контрольные вопросы

1. Что определяет главное квантовое число? Какие значения оно может принимать?
2. Какое квантовое число определяет форму электронных орбиталей?
3. Какое квантовое число определяет количество орбиталей на энергетическом подуровне?
4. Напишите электронные формулы для следующих элементов:  ${}^6\text{C}$ ,  ${}^{12}\text{Mg}$ ,  ${}^{16}\text{S}$ ,  ${}^{21}\text{Sc}$ .
5. Элементы имеют следующие электронные формулы:
  - а)  $1s^2 2s^2 2p^4$ ;
  - б)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ;
  - в)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ .
 Какие это элементы?
6. Элемент имеет внешний электронный уровень:  $\dots 3p^3$ . Что это за элемент?
7. Заполните пропуски в таблице 8.

Таблица 8

Символ	${}^{16}_8\text{O}$	${}^2_1\text{D}^+$			
Число протонов	8			14	16
Число нейтронов	8		14	14	18
Число электронов	8	0	10		18
Суммарный заряд	0	+1	+3	0	

8. Какие из перечисленных подуровней не существуют:  $2s$ ,  $4f$ ,  $2p$ ,  $3d$ ,  $1p$ ,  $2d$ ,  $1s$ ,  $3f$ ?
9. Атом превращается в ион, если принимает или отдает электроны с внешней оболочки. Напишите электронные формулы элементов с зарядами ядер  $Z = 3$  и  $Z = 9$ . Руководствуясь правилом октета, ответьте на вопрос: какой из этих элементов склонен образовывать отрицательно заряженные, а какой – положительно заряженные ионы?

10. На основании строения атома выберите из двух частиц более сильный акцептор электронов: а) атом F, б) ион  $\text{Na}^+$ .

11. Какими физическими свойствами обладают вещества, имеющие атомную, ионную, молекулярную, металлическую кристаллические решетки?

## Лабораторная работа №5

### Ознакомление со свойствами комплексных соединений, получение комплексов различного типа

#### Цель работы

Изучить строение и химические свойства комплексных соединений, выполнить химический эксперимент: получить комплексы различного типа – ацидокомплексы, гидроксокомплексы, аммиакаты.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Координационные (комплексные) соединения относятся к многочисленному классу соединений, в состав которых могут входить как неорганические, так и органические соединения в виде нейтральных или заряженных частиц. По своей многочисленности они занимают второе место после органических соединений.

К координационным относят любое соединение, образованное присоединением одного или нескольких ионов или молекул к одному или более ионам или молекулам.

Современная координационная химия связана с именем швейцарского химика А Вернера, сформулировавшего основные положения координационной теории (1893 г.).

Координационными называют соединения, содержащие в одном из агрегатных состояний группу ионов или нейтральных молекул (лигандов), в определенном порядке размещенных (координированных) вокруг атома (иона) – комплексообразователя.

Система комплексообразователь–лиганды называется внутренней координационной сферой, обычно отделяемой квадратными скобками от внешней координационной сферы:  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ ,  $[Cr(CO)_6]$ .

Формула координационного иона или молекулы записывается, как правило, слева направо в следующей последовательности: центральный атом (ион), анионные, затем нейтральные лиганды с указанием их числа в виде правого нижнего индекса:  $[ML_mX_n]^q$ .

Координационные соединения бывают катионные  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3$ , анионные  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , катион-анионные  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и нейтральные  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ .

Название координационного соединения начинается с аниона, употребляемого в именительном падеже, затем следует название катиона в родительном падеже. Число лигандов каждого вида обозначается греческими приставками ди-, три-, тетра-, пента-, гекса-. Название комплексного аниона составляется из перечисления лигандов, корня латинского наименования центрального атома и суффикса -ат; в скобках римской цифрой обозначается степень его окисления или заряд координационного иона:  $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$  – тетрахлоурокупрат (II) калия; в комплексном катионе металлу-комплексообразователю дается русское название:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – хлорид гексааквахрома (III). Название координационной частицы начинается с перечисления лигандов в алфавитном порядке в последовательности, обратной записи (справа налево). Лиганды сохраняют обычные названия, к анионным лигандам добавляется суффикс «-о», ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$  – ацетато-,  $\text{F}^-$  – фторо-,  $\text{OH}^-$  – гидроксо-), кроме  $\text{NH}_3$  – аммин-,  $\text{H}_2\text{O}$  – аква-,  $\text{CO}$  – карбонил-,  $\text{NO}$  – нитрозил-. Например:  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  – хлорид тетраамминдинитритокобальта (III),  $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  – диакватетрахлорплатина (IV),  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат (III) гексамминхрома (III),  $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$  – гексафтороалюминат (III) калия или гексафтороалюминат (III) калия.

Важнейшим параметром комплексообразователя и всего координационного соединения является координационное число (к.ч.). Координационным числом называют число атомов лигандов, непосредственно присоединенных к центральному атому. Лиганды характеризуются дентатностью (от английского «dent» – зуб). К лигандам, способным занимать только одно координационное место (монодентатным), относятся  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  – пиридин, другие полярные молекулы ( $\text{PPh}_3$ ), однозарядные анионы  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Hal}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и т. п. Некоторые лиганды могут занимать более одного координационного места, если содержат два и более донорных (со свободной электронной парой) атома. Такие лиганды называют многодентатными:  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$  – этилендиамин,  $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COO}^-$  – глицинат.

С учетом дентатности координационное число атома-комплексообразователя равно произведению числа лигандов во внутренней координационной сфере комплекса на их дентатность.

Комплексные соединения классифицируют:

1. По заряду комплексного иона:

а) катионные комплексы:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}(\text{OH})_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\text{SO}_4$ ;

б) анионные комплексы:  $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]^{2-}$ ,  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ;

в) молекулярные комплексы без внешней сферы:  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^0$ ,  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Br}_2]^0$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$ .

2. По принадлежности к определенному классу соединений:

а) комплексные кислоты:  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ,  $\text{H}[\text{BF}_4]$ ;

б) комплексные основания:  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ;

в) комплексные соли:  $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ .

Реакции с участием координационных соединений делятся на четыре основных типа:

- 1) присоединение, замещение или отщепление лиганда;
- 2) изомеризации координационного полиэдра;
- 3) реакции связанного лиганда;
- 4) реакции электронного переноса.

### **Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Комплексные соединения» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].

2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.

3. Подготовить ответы на следующие вопросы:

3.1. Каковы основные положения координационной теории?

3.2. Разберите на примере комплексной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  строение комплексных соединений.

3.3. Как определить заряд комплексообразователя, комплексного иона, внешней сферы?

### **Оборудование и реактивы**

В работе используются пробирки, штатив для пробирок и следующие химические реактивы: растворы сульфата меди, хлорида цинка, хлорида никеля, хлорида хрома (III), хлорида алюминия, хлорида железа (III), сульфата железа (II), гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , гидроксида аммония.

## Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- выполнить эксперимент по получению аммиакатов, гидроксокомплексов, ацидокомплексов;
- записать уравнения получения аммиакатов, гидроксокомплексов, ацидокомплексов, назвать образующиеся комплексные соединения;
- подготовить отчет по работе.

### Методика и порядок выполнения работы

#### Опыт №1. Получение аммиакатов

К растворам солей  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  добавьте по каплям раствор гидроксида аммония. Что наблюдается? Полученные осадки растворите в избытке гидроксида аммония. Отметьте цвета полученных осадков и растворов. Напишите уравнения реакций, если координационные числа указанных ионов соответственно равны 4; 4; 6, а в роли лиганда – молекулы аммиака. Назовите образующиеся комплексные соединения.

#### Опыт №2. Получение гидроксокомплексов

В три пробирки поместите отдельно растворы солей цинка, хрома (III) и алюминия. В каждую из них добавляйте по каплям раствор щелочи. Наблюдайте вначале выпадение осадков, а затем их растворение в избытке щелочи. Напишите уравнения реакций, если координационные числа указанных ионов соответственно равны 4; 6; 6, а в роли лиганда – гидроксид-ионы. Назовите образующиеся комплексные соединения.

#### Опыт №3. Получение и свойства ацидокомплексов

К 1–2 каплям раствора сульфата меди добавьте столько же раствора гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отметить цвет образовавшегося осадка и написать уравнения реакций.

К 1–2 каплям раствора хлорида железа (III) прибавить столько же раствора гексацианоферрата (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

К 1–2 каплям свежеприготовленного раствора сульфата железа (II) прибавить 1–2 капли гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отметить наблюдения и написать для обоих опытов уравнения реакций, учитывая, что

в первом опыте получается гексацианоферрат (II) железа (III) калия  $KFe[Fe(CN)_6]$  (берлинская лазурь), а во втором гексацианоферрат (III) железа (II) калия (турнбуллева синь), имеющего такую же формулу.

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) порядок выполнения работы;
- г) уравнения реакций получения комплексных соединений с указанием названия веществ;
- д) обсуждение результатов, выводы.

### Контрольные вопросы

1. Приведите общую характеристику комплексных соединений. Чем они отличаются от двойных солей?
2. Какие виды комплексных соединений известны?
3. Что такое комплексообразователь, лиганд, координационное число? Как определить заряд комплексообразователя?
4. Что такое дентантность лиганда комплексного соединения? Приведите примеры.
5. Определите заряд комплексного иона, координационное число и заряд комплексообразователя в соединениях:  $K[AuBr_4]$ ,  $K_3[Co(NO_2)_6]$ ,  $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$ ,  $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ ,  $K[Pt(NH_3)Cl_5]$ ,  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ .
7. Охарактеризуйте электролитическую диссоциацию комплексных соединений, дайте понятие устойчивости комплексов, константе нестойкости.
8. Напишите уравнения диссоциации следующих соединений:  $[Co(NH_3)_4]Cl_2$ ,  $KCr(SO_4)_2$ ,  $KMgCl_3$ ,  $KAuCl_4$ . Что такое ступенчатая диссоциация комплексных соединений?

## Лабораторная работа №6

### Определение тепловых эффектов химических реакций

#### Цель работы

Ознакомиться с основными понятиями термохимии, выполнить калориметрические измерения и термодинамические расчеты, связанные с энергетикой химических реакций, определить теплоту нейтрализации для реакции между соляной кислотой и гидроксидом натрия.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов, переходы химической энергии в другие формы, а также направление и пределы самопроизвольного протекания процессов.

Для неизолированной системы, в которой обмен энергией происходит в форме теплоты, справедливо равенство  $Q = \Delta U + A$ , выражающее закон сохранения энергии и представляющее собой математическую запись первого закона термодинамики, согласно которому теплота  $Q$ , подводимая к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы на величину  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$  против сил, действующих на систему.

В изохорно-изотермическом (температура и объем постоянны) работа равна нулю и уравнение принимает вид  $Q_V = \Delta U$ .

В химии чаще всего рассматривают изобарические процессы ( $p = \text{const}$ ), и тепловой эффект в этом случае называют изменением энтальпии системы или энтальпией процесса (от греч. enthalpo нагреваю). За счет изменения объема  $\Delta V$  от  $V_1$  до  $V_2$  совершается работа  $A = p\Delta V$ , тогда

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

Энтальпия зависит от параметров состояния, от природы процесса, фазового состояния и количества вещества. Абсолютную величину энтальпии определить невозможно.

Теплоту химических процессов, протекающих при  $V$ ,  $T = \text{const}$  ( $Q_V$ ) или при  $p$ ,  $T = \text{const}$  ( $Q_p$ ), называют тепловым эффектом. Его выражают в

кДж (Дж) и относят к тем количествам веществ, которые указаны в уравнении реакции их коэффициентами.

Раздел химии, рассматривающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

Реакции, сопровождающиеся выделением теплоты (энергии), называются экзотермическими, а поглощением – эндотермическими.

Тепловой эффект эндотермической реакции считают положительным, так как процесс идет с поглощением теплоты, т.е. с передачей теплоты от среды к системе. Соответственно для экзотермической реакции тепловой эффект отрицателен, так как выделение энергии в процессе приводит к передаче теплоты системой в окружающую среду.

Тепловой эффект реакции является функцией состояния, т.е. зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от ее пути. Это положение известно как закон Гесса, который лежит в основе всех термохимических расчетов.

Тепловой эффект процесса образования одного моля соединения из простых веществ, устойчивых при данной температуре, называется теплотой образования. Теплоты образования, отнесенные к стандартным условиям ( $p=101,3$  кПа,  $T=298$  К), называют стандартными, обозначают  $H_{f,298}^0$  и выражают в кДж/моль. Их значения приводятся в справочниках. Теплоты образования простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии, приняты равными нулю.

Из закона Гесса вытекают следствия.

1. Тепловые эффекты прямого и обратного процессов равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку.

2. С термодинамическими уравнениями можно проводить те же арифметические преобразования, что и с алгебраическими.

3. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$\Delta H_{(\text{реакции})} = \sum i \Delta H_{f,298}^0(\text{прод.}) - \sum i \Delta H_{f,298}^0(\text{исх.}),$$

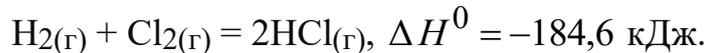
где  $i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества до образования высших окислов называется теплотой сгорания этого вещества  $H_{\text{сг}}^0$ . В технических расчетах используют удельную

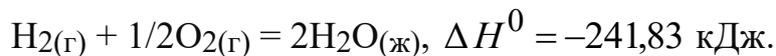
теплоту сгорания  $Q_T$ , которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг жидкого или твердого вещества и 1 м<sup>3</sup> газообразного вещества до образования высших оксидов

$$Q_T = \frac{-\Delta H_{\text{сг}} 1000}{M} \text{ или } Q_T = \frac{-\Delta H_{\text{сг}} 1000}{22,4}.$$

Уравнения химических реакций с указанием энтальпии процесса называют термохимическими. Численные значения энтальпии  $\Delta H$  указывают через запятую в кДж и относят ко всей реакции с учетом стехиометрических коэффициентов всех реагирующих веществ. Поскольку реагирующие вещества могут находиться в разных агрегатных состояниях, то оно указывается нижним правым индексом в скобках: (т) – твердое, (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное, (р) – растворенное. Например, при взаимодействии газообразных  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  образуются два моля газообразного  $\text{HCl}$ . Термохимическое уравнение записывается так:



При взаимодействии газообразных  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  образующаяся  $\text{H}_2\text{O}$  может находиться в трех агрегатных состояниях, что скажется на изменении энтальпии:

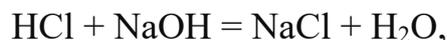


Энтальпия растворения складывается из теплоты разрушения кристаллической решетки ( $\Delta H_{\text{реш}} > 0$ ) и теплоты гидратации (сольватации для неводных растворов), выделяющейся в результате взаимодействия молекул растворителя с молекулами или ионами растворяемого вещества с образованием соединений переменного состава – гидратов (сольватов) ( $\Delta H_{\text{гидр}} < 0$ ). В зависимости от соотношения значений  $\Delta H_{\text{реш}}$  и  $\Delta H_{\text{гидр}}$  энтальпия растворения может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Так, энтальпия растворения  $\text{KOH}$  – отрицательная величина и характеризует экзотермический процесс:

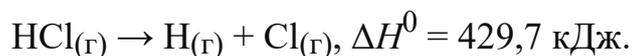
$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{раств}} &= \Delta H_{\text{реш}}^0 + \Delta H_{\text{гидр.К}^+}^0 + \Delta H_{\text{гидр.ОН}^-}^0 = \\ &= 790,5 - 339 - 510,5 = -59 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\end{aligned}$$

Растворение же  $\text{KNO}_3(\text{к})$  – эндотермический процесс ( $\Delta H = 35,9$  кДж/моль), так как на разрушение кристаллической решетки ( $\Delta H = 684,5$  кДж/моль) затрачивается больше энергии, чем выделяется при гидратации ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ :  $-339$  и  $-309,6$  кДж/моль соответственно.

Стандартная энтальпия нейтрализации – энтальпия реакции взаимодействия сильных кислот и оснований с образованием одного моля  $\text{H}_2\text{O}$  при стандартных условиях.

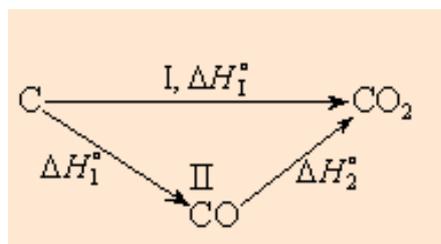


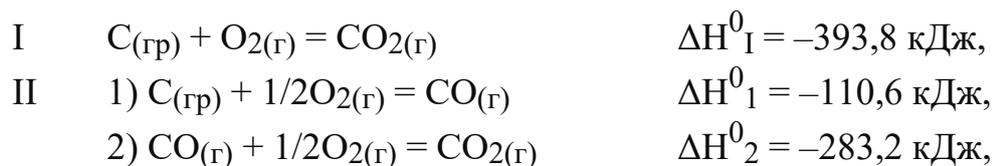
Стандартная энтальпия разрыва связи (называемая также энергией связи  $E_{\text{св}}$ ) – энергия, поглощаемая при разрыве связей двух атомов одного моля вещества, находящегося в газообразном состоянии при 298 К:



Средние стандартные энтальпии связи могут быть определены для индивидуального соединения или путем усреднения значений, найденных для целых классов соединений.

Закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, т. е. складывать и вычитать их, если термодинамические функции относятся к одинаковым условиям. Например, диоксид углерода можно получить прямым синтезом из простых веществ (I) или в две стадии через промежуточный продукт (II):





$$\Delta H^0_I = \Delta H^0_{II} = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = -393,8 \text{ кДж.}$$

Энтальпия первого пути равна сумме энтальпий отдельных стадий второго пути.

Эти термохимические реакции можно представить в виде энтальпийных диаграмм. За начало следует принять стандартные состояния простых веществ, энтальпии которых равны нулю. Образование сложных веществ ( $CO$  и  $CO_2$ ) сопровождается понижением энтальпии системы (рис. 12).

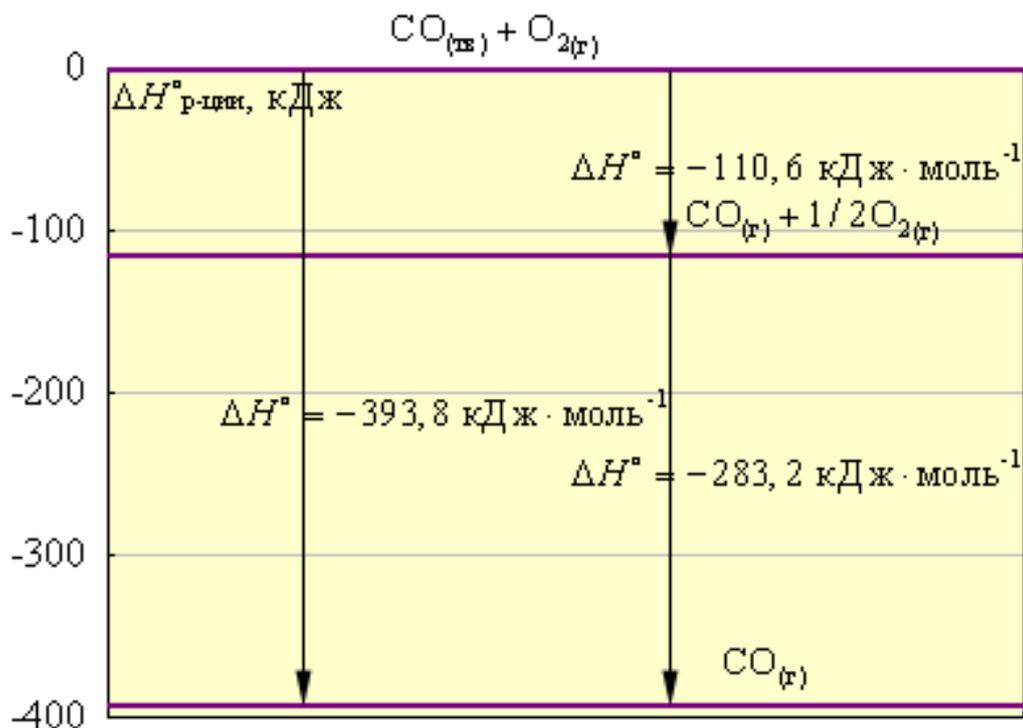


Рис. 12. Энтальпийная диаграмма  $C + O_2$

### Задания для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Тепловые эффекты химических реакций» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].

2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Какие реакции называются эндо- и экзотермическими?
  - 3.2. Как в уравнениях отразить тепловой эффект реакции? В каких единицах он измеряется? Как называются такие уравнения реакций?
  - 3.3. Сформулируйте и выведите математическое выражение основного закона термохимии.

### **Оборудование и реактивы**

Оборудование: упрощенный калориметр (лабораторный стакан емкостью 250 мл, лабораторный стакан емкостью 100 мл, корковая пробка, асбестовая или картонная крышка, термометр); реактивы: раствор соляной кислоты (1 М), раствор гидроксида натрия (1 М).

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- собрать упрощенный калориметр и выполнить эксперимент по определению теплового эффекта реакции нейтрализации с соблюдением правил техники безопасности;
- по данным опыта вычислить тепловой эффект реакции нейтрализации, экспериментальное значение сравнить с теоретически найденным;
- подготовить отчет по работе.

### **Методика и порядок выполнения работы**

Тепловые эффекты могут быть не только вычислены, но и найдены экспериментально. Исследования ведут в калориметре. Упрощенный калориметр состоит из наружного стакана емкостью 250 мл, внутреннего стакана емкостью 100 мл, корковой пробки, на нее ставится внутренний стакан в целях уменьшения теплоотдачи, асбестовой или картонной крышки, которой закрывают наружный стакан. Через крышку во внутренний стакан опускают термометр с делениями в  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

1. Взвесьте внутренний стакан калориметра с точностью  $0,1\text{ г}$  ( $m_1$ ), затем налейте в него из бюретки 25 мл 1 молярного раствора соляной кислоты. Поместите стакан обратно в калориметр. В другой сухой стакан налейте 25 мл 1молярного раствора щелочи – гидроксида натрия. Измерьте темпера-

туру раствора кислоты с точностью  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температуру щелочи можно не измерять, почему?)

2. Не вынимая термометра, приподнимите быстро крышку калориметра и вылейте раствор щелочи в кислоту. Осторожно перемешивая раствор термометром, наблюдайте за изменением температуры. Когда повышение температуры прекратится, отметьте ее.

3. Охладите раствор до комнатной температуры и взвесьте внутренний стакан калориметра с содержащейся в нем жидкостью ( $m_2$ )

### Расчетная часть и оформление результатов

1. Масса жидкости в стакане после опыта  $m = m_2 - m_1$ .
2. Объем щелочи, мл.
3. Концентрация кислоты, моль/л.
4. Масса стакана, г.
5. Масса стакана с раствором, г
6. Масса жидкости в стакане после опыта, г.
7. Температура начальная,  $^{\circ}\text{C}$ .
8. Температура конечная,  $^{\circ}\text{C}$ .
9. Изменения температуры  $\Delta t$ ,  $^{\circ}\text{C}$ .
10. Теплоемкость жидкости в Дж/г. град  $C$  (ее принимают равной теплоемкости воды (почему?), т.е.  $C = 4,19$  Дж/г·град.

Теплотой, расходуемой на нагревание калориметра, можно пренебречь.

Теплота  $q$ , выделяющаяся при нейтрализации 25 мл 1 М раствора щелочи, расходуется на нагревание жидкости в стакане и вычисляется по формуле:

$$q = m \cdot C \cdot \Delta t.$$

Вычислите  $q$  и подсчитайте тепловой эффект  $Q$  реакции в кДж (помните, что тепловой эффект относится к одну молю вещества). Теоретическое значение этого эффекта равно 57,32 кДж/моль. Вычислите абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;

- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткое теоретическое введение по теме;
- г) рисунок упрощенного калориметра;
- в) порядок выполнения работы;
- г) данные опыта и на их основе расчет теплового эффекта реакции нейтрализации;
- д) выводы.

### **Контрольные вопросы**

1. Что называется теплотой нейтрализации?
2. Что такое стандартная энтальпия реакции, стандартная энтальпия образования, стандартная энтальпия сгорания?
3. Сформулируйте правила вычисления изменения энтальпии в химической реакции по известным значениям а) энтальпии образования, б) энтальпии сгорания.

## Лабораторная работа №7

### Химическая кинетика

#### Цель работы

Изучить зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, представить эту зависимость графически и математически, рассмотреть влияние температуры и катализатора на скорость химической реакции.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Любая термодинамически разрешенная химическая реакция должна быть обусловлена определенными факторами, от которых зависят скорость и стадийность (механизм) ее протекания. Скорость и механизм химических процессов составляют основу химической кинетики. Формальная кинетика позволяет количественно описать ход химического процесса во времени при постоянной температуре в зависимости от концентрации реагирующих веществ и их фазового состава.

Скоростью химической реакции называют изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени. Скорость реакции определяется природой реагирующих веществ и зависит от условий протекания процесса (концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора и др.).

Под средней скоростью реакции в гомогенной системе понимают изменение количества вещества, отнесенное к единице объема, за единицу времени:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau},$$

где  $\bar{v}$  – средняя скорость реакции в интервале времени  $\Delta \tau$ ;  $\Delta c$  – соответствующее изменение концентрации, моль/л, моль/мл.

Скорость гомогенных реакций измеряется в моль/(мл·с) или в моль/(л·с).

Истинная скорость реакции  $v$  определяется пределом, к которому стремится средняя скорость при  $\Delta \tau \rightarrow 0$ , т.е. является производной концентрации во времени:

$$v = \pm \frac{dc}{\Delta \tau}.$$

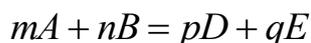
Если измеряют скорость по исходным веществам, концентрация которых с течением реакции уменьшается ( $\Delta c = c_2 - c_1 < 0$ ), то в уравнениях определения скорости ставят знак минус, так как скорость реакции принято считать величиной положительной; если по продуктам – ставят знак плюс ( $\Delta c = c_2 - c_1 > 0$ ).

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий ее протекания: концентрации, температуры, присутствия и природы катализатора и некоторых других факторов.

Необходимым условием для осуществления химического элементарного акта является соударение молекул реагирующих веществ. Соударения молекул происходит тем чаще, чем больше их концентрация.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным законом химической кинетики – законом действия масс: при постоянной температуре скорость протекающих в одну стадию элементарных реакций прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, показателями которых являются стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

В общем виде для гомогенной реакции

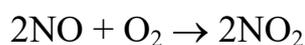


закон действия масс выражается соотношением:

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

$k$  – константа скорости реакции;  $c_A$ ,  $c_B$  – концентрации веществ  $A$  и  $B$ ;  $m$ ,  $n$  – стехиометрические коэффициенты.

Например, для реакции



закон действия масс может быть записан

$$v = kc_{\text{NO}}^2c_{\text{O}_2},$$

где  $v$  – скорость химической реакции;  $k$  – константа скорости;  $c_{\text{NO}}$  и  $c_{\text{O}_2}$  – концентрации реагирующих веществ.

При  $c_A = c_B = 1$  М следует:  $v = k$ , т.е. константа скорости равна скорости при единичных концентрациях реагирующих веществ. Таким образом, константа скорости зависит от температуры, природы реагирующих веществ и катализатора, но не зависит от концентрации.

Константа скорости реакции и, следовательно, скорость реакции интенсивно возрастают с увеличением температуры. Приближенная зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: для большинства реакций повышение температуры на каждые 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции в 2–4 раза:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – скорости реакции ( $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции) при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;  $\gamma$  – температурный коэффициент Вант-Гоффа ( $\gamma = 2-4$ ).

Температурный коэффициент скорости химической реакции – это число, показывающее во сколько раз возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов. Уравнение Вант-Гоффа можно, использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока.

Согласно теории активных соударений Аррениуса, не всякое соударение молекул реагирующих веществ приводит химическому акту. Для того чтобы произошла реакция, т.е. чтобы образовались новые молекулы, необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ, на что надо затратить определенную энергию. Если кинетическая энергия сталкивающихся молекул достаточна для этого, то столкновение может привести к химическому акту. Избыточная энергия (по сравнению со средней энергией при данной температуре), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение привело к химическому взаимодействию, называется энергией активации данной реакции  $E_a$  (энергия, необхо-

димая для перехода вещества в состояние активированного комплекса). Молекулы, обладающие такой энергией, называются активными молекулами. Активных молекул немного, но с увеличением температуры их доля резко возрастает, что приводит к резкому увеличению скорости реакции. Энергия активации зависит от природы участников реакции. Чем она меньше, тем больше доля активных молекул и выше скорость реакции.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса (1889 г.):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ или } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

где  $A$  – константа для данной реакции (предэкспоненциальный множитель);  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,341 Дж/(моль·К);  $e$  – основание натурального логарифма;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль. Предэкспоненциальный множитель отражает частоту столкновения и ориентацию реагирующих частиц. Принципиально возможная реакция протекает при соблюдении двух условий: достаточной энергии и надлежащей ориентации частиц.

Константа скорости возрастает с увеличением температуры по экспоненциальному закону. В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости реакции уменьшается с ростом энергии активации. Из уравнения Аррениуса также следует, что чем выше энергия активации, тем выше градиент скорости реакции по температуре. Уравнение Аррениуса позволяет рассчитывать константы скорости реакции при различных температурах.

Скорость реакции часто зависит от присутствия в системе дополнительного компонента, с которым реагенты могут образовывать активированный комплекс. Такой компонент называется катализатором. Катализатор – это вещество, изменяющее скорость реакции и остающееся после нее химически неизменным.

### **Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Химическая кинетика» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:

3.1. Что понимается под скоростью химической реакции, в каких единицах она измеряется?

3.2. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ? Какой закон эту зависимость выражает?

3.3. Как влияет на скорость химической реакции природа реагирующих веществ, температура, катализаторы?

### **Оборудование и реактивы**

Для выполнения работы потребуется оборудование: бюретка на 25 мл, три конические колбы, три пробирки, штатив для пробирок, две мерные пробирки, химический стакан на 250 мл, секундомер, термометр, электрическая плитка. В работе используются растворы тиосульфата натрия (1 н.), серной кислоты (0,05 н.), перманганата калия, нитрата натрия, кусочек цинка.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- выполнить химический эксперимент по изучению зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ и температуры на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой;
- по данным опыта рассчитать относительную скорость реакции и построить кривую зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия и от температуры;
- выполнить опыт по изучению влияния катализатора на скорость химической реакции;
- подготовить отчет по работе.

### **Методика и порядок выполнения работы**

#### **Опыт №1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции**

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ изучают на примере взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой:



при различных концентрациях тиосульфата натрия. Скорость реакции измеряется временем от начала сливания растворов до появления во всех опытах одинаковой плотности суспензии серы.

1. Заполните первую бюретку 0,05 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Приведите бюретку в рабочее положение.

2. Налейте в три пробирки с помощью мерной пробирки по 5 мл 1 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

3. В три конические колбы из бюретки налейте раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ : в первую – 5 мл, во вторую – 10 мл и в третью 15 мл.

4. С помощью мерной пробирки в конические колбы налейте воду: в первую – 10 мл; во вторую – 5 мл.

5. Заметив время, в первую коническую колбу прилейте из пробирки 5 мл отмеренного раствора серной кислоты и быстро перемешайте полученную смесь. Отметьте время помутнения раствора.

Проделайте то же самое с двумя оставшимися колбами, определяя время по одной и той же степени помутнения раствора.

6. Результаты опыта внесите в таблицу 9.

Таблица 9

№ колбы	Объем, мл			Общий объем, мл	Относительная концентрация	Температура опыта, °C	Время появления мути	Относительная скорость реакции	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$					$v_{\text{теор}}$	$v_{\text{практ}}$
1	5	5	10	20	1				
2	5	10	5	20	2				
3	5	15	–	20	3				

7. Рассчитайте  $v_{\text{практ}}$  для второго и третьего случаев, учитывая, что скорость реакции и время протекания реакции до начала помутнения раствора обратно пропорциональны. Следовательно,

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1},$$

где  $v_1$  – скорость реакции в первом случае ( $v_1=1$ );  $v_2$  – скорость реакции во втором (третьем) случае;  $\tau_1$  – время протекания реакции до начала помутне-

ния раствора в первом случае, с;  $\tau_2$  – время протекания реакции до начала помутнения раствора в втором (третьем) случае, с.

8. На миллиметровой бумаге постройте кривую зависимости  $v_{\text{теор}}$  от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (в относительных единицах). Масштаб: 2 см на единицу изменения концентрации и скорости. На оси абсцисс от начала координат отложите точки соответствующие относительной концентрации тиосульфата натрия. На оси ординат отметьте значения  $v_{\text{практ}}$ , полученные при вычислениях. Какова зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ? Представьте зависимость математически. Соответствует ли полученный результат закону действия масс (основному закону кинетики)?

### Опыт №2. Влияние температуры на скорость реакции

В три пробирки налейте по 2 мл тиосульфата натрия, а в три другие – по 2 мл раствора серной кислоты. Все пробирки разделите на три пары (в каждой паре должна быть пробирка с тиосульфатом натрия и кислотой). Растворы первой пары слейте при комнатной температуре. Растворы второй пары нагрейте на  $10^\circ\text{C}$ , третьей – на  $20^\circ\text{C}$  выше комнатной. Для этого пару пробирок помещают в химический стакан с горячей водой (за температурой следите по термометру). Через некоторое время содержимое пробирок слейте, встряхните и отметьте время, прошедшее до появления мути. Результаты запишите в таблицу 10 и вычислите значение температурного коэффициента ( $\gamma$ ).

Таблица 10

№ пробирки	Объемы растворов, мл		$t^\circ\text{C}$	$\tau, \text{c}$	$v = \frac{1}{\tau}, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}^{-1}}$	$\gamma = \frac{\Delta\tau_{t^0}}{\Delta\tau_{t^0 + 10^0}}$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$				

Результаты выразите в виде графика. Отвечает ли полученная зависимость правилу Вант-Гоффа? Какова зависимость скорости реакции от температуры?

### Опыт №3. Влияние катализатора на скорость химической реакции

Налейте в пробирку разбавленный раствор серной кислоты, добавьте несколько капель перманганата калия до розовой окраски. Полученный раствор разделить на две пробирки. В одну пробирку добавьте несколько капель нитрата калия и в каждую поместите по кусочку цинка. Сравните время, необходимое для обесцвечивания раствора, т.е. восстановления перманганата атомарным водородом в присутствии кислорода и без него. Сделайте вывод о влиянии катализатора на скорость реакции. Напишите уравнения реакции.

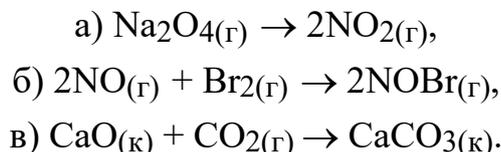
### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткое описание методики проведения опытов №1, 2, 3;
- е) кривые зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия, от температуры;
- е) написать уравнение реакции и математическое выражение закона действующих масс для изученных химических систем;
- ж) вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, температуры, катализатора.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется скоростью химической реакции? От каких факторов она зависит?
2. Сформулируйте закон действия масс. Запишите математическое выражение этого закона для реакций:



3. Какая зависимость должна существовать между изменениями за единицу времени концентраций исходных веществ и продуктов реакции?
4. В каких случаях на скорость реакции не влияет концентрация вещества, участвующего в реакции?
5. Может ли скорость реакции быть постоянной в течение всего процесса?

## Лабораторная работа №8

### Химическое равновесие

#### Цель работы

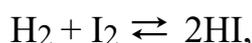
Изучить влияние различных факторов на установление и смещение химического равновесия в обратимых реакциях.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

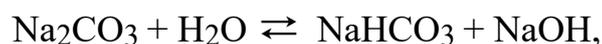
#### Теоретические положения

Важнейшая особенность многих химических реакций – их обратимость. Одновременно с прямой реакцией между исходными веществами происходит обратная реакция – химическое взаимодействие между продуктами реакции, приводящее к образованию исходных веществ. Предел протекания такой обратимой реакции в закрытой системе (т.е. в системе, в которой нет обмена веществами с окружающей средой) – установление химического равновесия. Равновесная смесь содержит все вещества, входящие и в левую, и в правую части стехиометрического уравнения реакции. Понятие «химическое равновесие» применимо только к обратимым реакциям.

Примеры обратимых реакций: гомогенная газовая реакция образования и разложения йодоводорода:



гомогенная жидкофазная реакция:



гетерогенная реакция:



Однако часто реакции настолько полно идут в одном направлении, что обнаружение исходных веществ доступными методами оказывается невозможным. Реакции условно считают практически необратимыми, если кон-

центрации исходных веществ в равновесной смеси менее  $10^{-12}$  моль/л. Например, в реакции



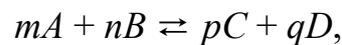
обратный процесс практически не идет, так как один из продуктов реакции удаляется из реакционной среды.

Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции  $\xrightarrow{v}$  равна скорости обратной реакции  $\xleftarrow{v}$ . Равенство  $\xrightarrow{v} = \xleftarrow{v}$  является кинетическим условием химического равновесия. Основной характеристикой состояния химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакций, которые в состоянии равновесия непрерывно и одновременно протекают в обоих направлениях. Поэтому это состояние системы называется подвижным, или динамическим, равновесием. Это значит также, что система, находящаяся в равновесии отзывается на всякое изменение условий тем, что равновесные концентрации изменяются, причем каждый раз устанавливается новое равновесие, соответствующее новым условиям существования системы. При установившихся условиях равновесное состояние не изменяется во времени.

Химическое равновесие характеризуется постоянством величины энергии Гиббса системы  $G_T$ . Равенство  $\Delta G_T = 0$  является термодинамическим условием химического равновесия.

Химическое равновесие характеризуется постоянным для данных условий соотношением равновесных концентраций всех веществ, участвующих во взаимодействии.

Положения обратимой реакции равновесия описывается с помощью закона химического равновесия, называемого, как и основной закон химической кинетики, законом действия масс (или действующих масс). По этому закону взаимосвязь концентраций веществ – участников реакции в равновесной смеси – определяется константой равновесия данной химической реакции  $K_c$  – величиной постоянной при неизменной температуре. Так для реакции, в общем виде выраженной уравнением:



где  $m, n, p, q$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении, константа равновесия данной обратимой реакции имеет вид:

$$K_c = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n},$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ,  $[D]$  – равновесные концентрации участвующих в реакции веществ (моль/л),  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  – показатели степеней, которые равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам в уравнение реакции.

Это уравнение является математическим выражением закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом, П. Вааге (1867): отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, при  $T = \text{const}$ , является величиной постоянной.

Константа равновесия не зависит от исходного состава реагирующей смеси, это одна из важнейших характеристик химической реакции. Величины констант равновесия приводятся в справочниках. Чем больше величина константы равновесия, тем полнее протекает прямая реакция, тем больше выход конечных продуктов.

Константа равновесия является функцией температуры. При изменении температуры она изменяется обычно значительно меньше, чем константа скорости реакции.

Рассмотрим несколько примеров записи выражений для константы равновесия:

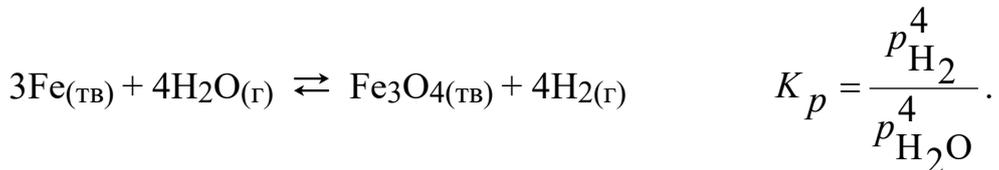


Для реакций с участием газов помимо констант равновесия  $K_c$ , выраженных через молярные концентрации, часто используются константы равновесия  $K_p$  выраженные через парциальные давления газов:



где  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{I}_2}$  – парциальные давления газов в равновесной смеси.

Если в реакции участвует одно или несколько твердых веществ и один или несколько газов, то выражение для константы равновесия содержит парциальные давления газообразных веществ при равновесии. Например, для реакции:



В этом случае система гетерогенная. Концентрация твердого вещества в паровой фазе определяется давлением насыщенного пара, которое имеет для каждого вещества постоянную величину при заданной температуре. Концентрация Fe и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> как величины постоянные включены в величину константы равновесия.

Константа равновесия связана со стандартной энергией Гиббса данной реакции ( $\Delta G_T^0$ ) следующим соотношением:

$$\Delta G_T^0 = RT \ln K_c,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная [8,31 Дж/(моль·К)];  $T$  – абсолютная температура, К;  $K_c$  – константа равновесия.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока остаются постоянными параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Через некоторое время в системе вновь наступает равновесие, характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех веществ.

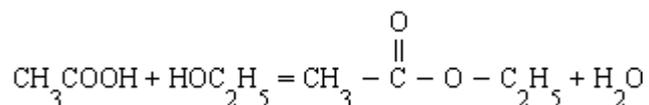
Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакции. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше. Например, если при изменении внешних условий равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ( $\xrightarrow{v} > \xleftarrow{v}$ ), то равновесие смещается вправо.

Направление смещения химического равновесия при изменении того или другого условия определяется принципом смещения химического равновесия, сформулированным в 1884 г. французским ученым Генри Луи Ле Ша-

телье. Содержание его следующее: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в таком направлении, которое ослабляет внешнее воздействие. Проиллюстрируем этот принцип некоторыми примерами.

#### 1. Влияние концентраций.

В тех реакциях, в которых лучше оперировать концентрациями (реакции в растворах), увеличение концентраций исходных веществ приводит к смещению равновесия в сторону конечных продуктов и наоборот. Так, в реакции этерификации (образование сложного эфира)



увеличение концентрации уксусной кислоты или этанола увеличивает выход этилацетата, а добавление в систему воды приводит к омылению, т. е. образованию исходных продуктов.

#### 2. Влияние общего давления в системе.

Если реагируют газообразные вещества, то при неизменном числе молей начальных и конечных реагентов повышение общего давления не приведет к смещению равновесия. Если число молей при реакции меняется, то изменение общего давления приведет к смещению равновесия. При увеличении давления путем сжатия системы равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газов, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие сдвигается в сторону возрастания числа молекул газов, т.е. в сторону увеличения давления.

В частности, реакция  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ , протекающая с уменьшением  $\Delta n$ , при повышении общего давления сместится в сторону образования  $\text{CO}_2$ .

#### 3. Влияние температуры.

Согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры благоприятствует образованию того соединения, при получении которого поглощается тепло, т. е. ведет к сдвигу равновесия в сторону эндотермического процесса, понижение – в сторону экзотермического.

Например, при обычных условиях реакция  $\text{N}_2 + 5/2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$  не идет ( $\Delta H > 0$ ), но повышение температуры может сделать эту реакцию осуществимой.

Реакция  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ ,  $\Delta H < 0$ , с повышением температуры равновесие будет смещаться в сторону исходных веществ.

#### 4. Влияние катализатора.

Экспериментально установлено, что катализаторы не смещают равновесие и не меняют величины константы равновесия. Ускоряя прямую реакцию, они во столько же раз ускоряют и обратную. Катализаторы уменьшают время, необходимое для достижения равновесия, но не влияют на равновесные концентрации.

Следует отметить, что изучение влияния различных факторов на равновесные системы позволяет сознательно подходить к выбору оптимальных условий ведения того или иного процесса.

### **Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. ознакомиться с теоретическими основами по теме «Химическое равновесие и условия его смещения», при подготовке по данной теме используйте литературу [1, 2].

2. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.

3. Подготовить ответы на следующие вопросы:

3.1. Какие реакции называются обратимыми и необратимыми?

3.2. В какой момент при обратимых реакциях наступает состояние химического равновесия?

3.3. Что такое константа равновесия реакции?

### **Оборудование и реактивы**

Для выполнения работы потребуется оборудование: мерный цилиндр, пробирки, штатив для пробирок, пробиркодержатель, спиртовка. Используются разбавленные и концентрированные растворы хлорида железа (III), тиоционата аммония, насыщенный раствор хлорида аммония, крахмал, раствор йода.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

– подготовить химическую посуду (промыть водой);

– провести опыты по изучению влияния изменения концентраций веществ на химическое равновесие и влияния температуры на химическое равновесие.

## Методика и порядок выполнения работы

### Опыт №1. Влияние концентрации участников реакции на химическое равновесие

В данном опыте изучается обратимая реакция взаимодействия хлорида железа (III) с тиоцианатом аммония:



Тиоцианат железа  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски можно судить об изменении концентрации  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ , т.е. о направлении сдвига равновесия в сторону прямой или обратной реакции.

В четыре пробирки внесите по 5–10 капель разбавленных растворов хлорида железа (III) и тиоцианата аммония. Размешайте растворы и поставьте все пробирки в штатив, запишите наблюдения.

В одну из пробирок добавьте 2 капли концентрированного раствора хлорида железа (III), в другую – 2 капли концентрированного тиоцианата аммония, в третью – 2 капли насыщенного раствора хлорида аммония, четвертую пробирку оставьте для сравнения. Растворы размешайте.

Как изменился цвет растворов в зависимости от прибавляемых реактивов по сравнению с четвертой?

Результаты опыта записать в таблицу 11 по форме.

Таблица 11

Номер пробирки	Что добавлено	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия (вправо, влево)

Объясните результаты опыта, исходя из принципа Ле Шателье. Напишите выражение константы химического равновесия для наблюдаемого процесса.

## Опыт №2. Влияние изменения температуры на химическое равновесие

При действии йода на крахмал образуется непрочное соединение сложного состава, окрашенное в синий цвет. Эта реакция экзотермическая. Равновесие системы можно представить следующим образом



Отберите в пробирку 2–3 мл раствора крахмала и добавьте несколько капель йодной воды до появления синей окраски раствора.

Нагрейте пробирку до посветления раствора, а затем охладите до возвращения синей окраски. Объясните изменение окраски раствора при нагревании и охлаждении.

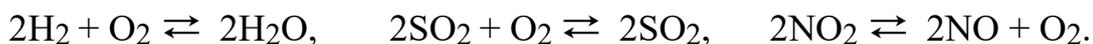
### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткую методику выполнения опыта;
- г) обсуждение результатов: в каком направлении смещается равновесие и как изменяется концентрация каждого компонента в случае добавления: хлорида железа (III); тиоционата аммония; хлорида аммония.

### Контрольные вопросы и задачи

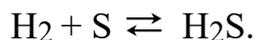
1. Объясните результаты проведенного опыта с точки зрения влияния изменений концентраций на химическое равновесие.
2. Запишите уравнение реакции между хлоридом железа (III) и тиоционатом аммония и выражение константы равновесия данной реакции.
3. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
4. Какое состояние обратимой реакции называется химическим равновесием?
5. Напишите математическое выражение констант равновесия следующих гомогенных систем:



6. Напишите математическое выражение констант равновесия следующих гетерогенных систем:



7. В какую сторону сместится равновесие в системе:



- а) при увеличении концентрации водорода,  
 б) при уменьшении концентрации сероводорода?

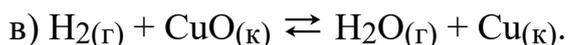
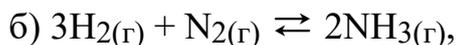
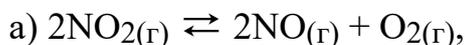
8. Как повлияет повышение температуры на состояние равновесия в системах:



9. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении давления в системах:

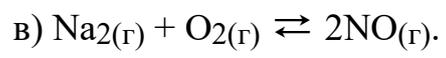
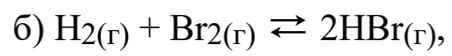
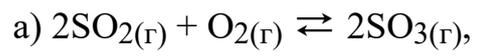


10. Напишите уравнение константы равновесия для каждого из следующих обратимых процессов:



Как сместится равновесие в каждом из указанных случаев при увеличении давления?

11. В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры в следующих обратимых реакциях?



## Лабораторная работа №9

### Способы выражения состава растворов.

### Приготовление растворов заданной концентрации из более концентрированного раствора

#### Цель работы

Освоение навыков приготовления растворов заданной концентрации из более концентрированного раствора. Пересчет массовой доли приготовленного раствора в молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, моляльность и титр.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Растворами называют гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов – растворителя и одного или нескольких растворенных веществ. Все растворы относят к дисперсным (раздробленным) системам. Раствор считается истинным, если размер частиц растворенного вещества не превышает 1 нм.

На практике часто приходится иметь дело с растворами, имеющими строго заданное содержание в них растворенного вещества, поэтому их правильное приготовление имеет большое значение. Например, если фотограф ошибется при растворении проявителя, то фотографии либо не проявятся, либо будут испорчены, или если залить в аккумулятор раствор, в котором содержание серной кислоты будет меньше или больше требуемого, то аккумулятор либо не будет работать, либо выйдет из строя. Еще один пример из лабораторной практики: для получения бромида калия (KBr) взяли два раствора: HBr и KOH. Из-за ошибки при приготовлении растворов гидроксид калия KOH добавили в воду в гораздо большем количестве, чем это требовалось для реакции обмена:



В результате полученный водный раствор KBr оказался безнадежно испорченным примесью непрореагировавшего, очень едкого гидроксида ка-

лия КОН. Во всех перечисленных случаях было не учтено или нарушено заданное содержание вещества в растворе.

Состав раствора (содержание в нем растворенного вещества) может выражаться разными способами – как с помощью безразмерных единиц (долей или процентов), так и через размерные величины – концентрации. В химической практике наиболее употребительны следующие величины, выражающие содержание растворенного вещества в растворе:

1. Массовая доля  $\omega$  растворенного вещества ( $X$ ) – отношение массы данного компонента  $m(X)$  к массе раствора  $m$  (сумме масс всех компонентов):

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m} = \frac{m(X)}{m(X) + m(Y) + \dots + m_0} = \frac{m(X)}{\rho \cdot V},$$

где  $m_0$  – масса растворителя, г;  $\rho$  – плотность раствора, г/мл;  $V$  – объем раствора, мл.

Массовую долю часто выражают в процентах:  $\omega(X) \% = \omega(X) \cdot 100 \%$ . Сумма массовых долей всех компонентов равна 1 (100 %). Например, для лечения гипертонической болезни (повышенное давление) применяют 25 %-ный раствор сульфата магния  $\text{MgSO}_4$ . Это означает, что в 100 г такого раствора содержится 25 г  $\text{MgSO}_4$ .

Как же приготовить 25%-ный раствор? Надо взвесить на весах 25 г безводного сульфата магния и отмерить мензуркой 75 мл воды (либо взвесить на весах 75 г воды, что одно и то же). Затем сульфат магния надо высыпать в воду и перемешать до полного растворения. Получится 100 г раствора (25 г + 75 г = 100 г), в котором массовая доля сульфата магния составляет точно 25 %.

Если для взвешивания 25 г  $\text{MgSO}_4$  не найдется безводной соли, а в наличии окажется только более распространенный кристаллогидрат  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , то необходимо взять больше соли. Предварительно следует рассчитать, в каком количестве  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержится 25 г  $\text{MgSO}_4$  и взвесить именно это рассчитанное количество  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Соответственно, на приготовление такого раствора пойдет меньше воды, потому что часть ее уже имеется в кристаллогидрате.

Рассмотрим еще один пример: для заливки в новый автомобильный аккумулятор нужен 36 %-ный раствор серной кислоты. Это означает, что в 100 г такого раствора содержится 36 г серной кислоты и 64 г воды (100 г – 36 г = 64 г). Массовая доля серной кислоты в таком растворе составляет 36 %. Разумеется, 100 г раствора – слишком маленькое количество для автомобильного аккумулятора, поэтому приготовим 10 кг раствора. Для этого увеличим

все цифры в 100 раз. Поэтому потребуется взвесить на весах  $(36 \text{ г} \times 100) = 3600 \text{ г}$  или 3,6 кг крепкой (безводной) серной кислоты и отмерить  $(64 \text{ г} \times 100) = 6400 \text{ г}$  или 6,4 л дистиллированной воды. Осторожно смешать серную кислоту с водой (происходит сильный разогрев). В результате получим 10 кг 36 %-ного раствора серной кислоты, который после охлаждения можно заливать в аккумулятор.

2. Молярная концентрация (молярность)  $c_M$  – количество молей растворенного вещества  $n$  в одном литре раствора

$$c_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ моль/л,}$$

где  $m$ ,  $M$  – масса и молярная масса растворенного вещества, г и г/моль соответственно;  $V$  – объем раствора, л.

Размерность молярности часто обозначают М, например 0,1 моль/л, или 0,1 М. Раствор концентрации 0,1 М содержит 0,1 моль вещества на литр раствора и называется децимолярным. Растворы концентрации 0,01 М (или 0,01 моль на литр) иногда называют сантимольными.

Зная число молей вещества в 1 л раствора, необходимо отмерить нужное количество молей для реакции с помощью подходящей мерной посуды. В качестве примера рассмотрим получение нерастворимого в воде хлорида серебра ( $\text{AgCl}$ ) с помощью реакции обмена:



Допустим, в лаборатории имеется раствор  $\text{AgNO}_3$ , концентрация которого 1 моль/л. Это означает, что в 1 л такого раствора содержится 1 г/моль нитрата серебра. По уравнению реакции на 1 г/моль  $\text{AgNO}_3$  нужен 1 г/моль  $\text{NaCl}$ . Следовательно, если мы смешаем одинаковые объемы растворов  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCl}$  одинаковой концентрации 1 моль/л, то реакция пройдет до конца и в реакционной колбе окажется только раствор нитрата натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) в воде, а на дно сосуда выпадет осадок хлорида серебра  $\text{AgCl}$ . При этом исходных соединений в сосуде не останется. Как приготовить для реакции раствор  $\text{NaCl}$  заданной концентрации? На рис. 13 показана последовательность приготовления молярного раствора хлорида натрия.

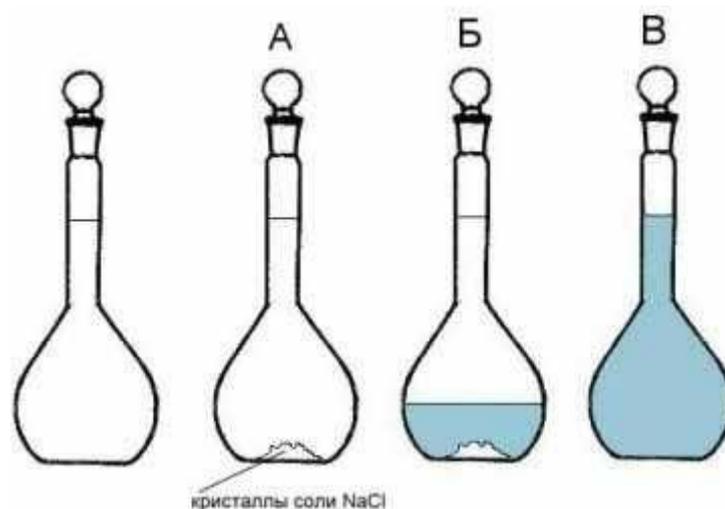


Рис. 13. Последовательность приготовления молярного раствора хлорида натрия (1 моль/л NaCl)

А) В мерную колбу емкостью 1 л помещают навеску кристаллического NaCl.

Б) В колбу добавляют немного воды.

В) Растворяют кристаллы и доливают раствор дистиллированной водой до метки 1 л, после чего раствор тщательно перемешивают.

3. Молярная концентрация эквивалента  $c_H$  (нормальность н.) – количество молей эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора

$$c_H = \frac{n_{\text{Э}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{Э}} \cdot V}, \text{ моль/л,}$$

где  $m$ ,  $M_{\text{Э}}$  – масса и молярная масса эквивалентов растворенного вещества, г и г/моль соответственно;  $V$  – объем раствора, л.

Размерность нормальности часто обозначают “н.”, например: 0,2 моль/л, или 0,2 н.

4. Моляльная концентрация (моляльность)  $c_m$  – число молей растворенного вещества  $n$  в одном килограмме растворителя:

$$c_m = \frac{n}{m_0/1000} = \frac{m/M}{m_0/1000} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_0}, \text{ моль/кг,}$$

где  $m$ ,  $M$  – масса и молярная масса растворенного вещества, г и г/моль соответственно;  $m_0$  – масса растворителя, г.

5. Титр показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 мл раствора –  $T$ , г/мл.

$$T = \frac{m}{V}.$$

Для пересчета концентраций раствора используют формулы, приведенные в табл. 12.

Таблица 12

## Формулы пересчета концентрации растворов

Определяемая концентрация	Исходная концентрация			
	Массовая доля $\omega$ , %	Молярная $c_M$ , моль/л	Нормальная $c_N$ , моль/л	Титр $T$ , г/мл
Массовая доля $\omega$ , %	г/100 г раствора	$\frac{c_M \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{c_N \cdot M_{\text{Э}}}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
Молярная $c_M$	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M}$	моль/л раствора	$c_N \cdot \text{Э}$	$\frac{T \cdot 1000}{M}$
Нормальная $c_N$	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M_{\text{Э}}}$	$\frac{c_M}{\text{Э}}$	моль/л раствора	$\frac{T \cdot 1000}{M_{\text{Э}}}$
Титр $T$	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$\frac{c_M \cdot M}{1000}$	$\frac{c_N \cdot M_{\text{Э}}}{1000}$	г/мл раствора

$\rho$  – плотность раствора

Каждый способ выражения концентрации раствора удобен в зависимости от цели, которую преследует химик или технолог. Процентные концентрации более удобны в технике, медицине, экологии, молярные концентрации чаще встречаются в лабораторной практике, молярные концентрации эквивалента используются в аналитической химии и т.д.

**Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. При подготовке к теме «Растворы. Способы выражения концентрации раствора» проработать соответствующие разделы рекомендуемой литературы [1, 2].
2. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.
3. Освоить методику проведения опыта;

4. Выполнить следующие расчетные задания:

4.1. Определить массовую долю хлорида натрия, если в 450 г воды растворили 15 г указанной соли.

4.2. Сколько граммов хлорида калия следует растворить в 100 г воды для получения 5 % раствора?

4.3. Определить молярную концентрацию раствора, в 250 мл которого содержится 2,5 г гидроксида натрия.

### **Оборудование и реактивы**

В работе используется раствор хлорида натрия (сульфата натрия) – 20 %. Для выполнения работы потребуются мерные цилиндры на 25 и 100 мл, мерная колба на 100 мл, ареометр.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- подготовить химическую посуду (промыть водой);
- приготовить 100 мл 5 % (2 %, 3 %, 1 %) раствора из 20 % раствора хлорида натрия (сульфата натрия).
- рассчитать молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию, титр приготовленного раствора.

### **Методика и порядок выполнения работы**

1. Получите у преподавателя задание на приготовление разбавленного раствора соли из более концентрированного, найдите плотность заданного раствора по табл. 13.

2. Рассчитайте объем концентрированного раствора соли ( $V$ ), необходимый для приготовления раствора заданной концентрации. Расчет проверьте у преподавателя.

3. Отмерьте маленьким цилиндром рассчитанный объем концентрированного раствора, перенесите его мерную колбу на 100 мл и долейте водой до метки. Мерная колба представляет собой сосуд с тонкой шейкой, на которой по стеклу нанесена кольцеобразная метка. Мерные колбы изготавливают таким образом, что объем раствора достигает точно 100 мл, когда водный мениск (уровень воды, слегка изогнутый силами поверхностного натяжения) касается метки своей нижней частью. Приготовленный раствор тщательно перемешайте переворачивая колбу верх дном.

Таблица 13

Плотность растворов некоторых солей, кислот и оснований при 20 °С

Мас- совая доля, %	Плотность раствора, г/мл						
	NaCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> × 10H <sub>2</sub> O
1	1,007	1,005	1,001	1,004	1,009	1,007	1,004
2	1,014	1,011	1,004	1,010	1,019	1,016	1,008
3	1,022	1,017	1,008	1,016	1,029	1,026	1,012
4	1,029	1,024	1,011	1,022	1,040	1,035	1,016
5	1,036	1,030	1,014	1,028	1,050	1,044	1,020
6	1,044	1,037	1,017	1,034	1,061	1,053	1,024
7	1,051	1,043	1,020	1,040	1,072	1,063	1,028
8	1,058	1,050	1,023	1,046	1,083	1,072	1,032
9	1,065	1,056	1,026	1,051	1,094	1,082	1,036
10	1,073	1,063	1,029	1,057	1,105	1,091	1,040
11	1,081	1,070	1,031	1,063	1,117	1,101	1,044
12	1,089	1,077	1,034	1,06	1,129	1,111	1,048
13	1,096	1,083	1,037	1,075	1,140	1,121	1,052
14	1,104	1,090	1,040	1,081	1,152	1,131	1,056
16	1,119	1,104	1,046	1,092	1,176	1,141	1,064
18	1,135	1,113	1,051	1,104	1,201	–	1,072
19	1,143	1,126	1,054	1,109	1,216	–	1,077
20	1,151	1,133	1,057	1,115	1,226	–	1,081
21	1,159	1,140	1,059	1,121	1,239	–	1,085
22	–	–	1,062	1,127	1,252	–	–
24	–	–	1,067	–	1,257	–	–
26	–	–	1,073	–	1,306	–	–
28	–	–	–	–	1,333	–	–

Далее раствор перенести в большой цилиндр и измерьте ареометром его плотность  $\rho$ . Ареометры (рис. 14) – приборы для определения плотности жидкости. Различают ареометры для жидкости легче воды и для жидкости тяжелее воды. У ареометров первого типа отсчет шкалы производится от 1,000 до 0,700, а у ареометров второго типа – от 1,000 и выше. Измерения



### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткую методику выполнения опыта;
- г) расчеты объема концентрированного раствора соли ( $V$ ), необходимого для приготовления раствора заданной концентрации; пересчета массовой доли приготовленного раствора в молярную концентрацию, нормальность, молярность и титр;
- д) выводы.

## Лабораторная работа №10

### Водородный показатель среды. Измерение водородного показателя растворов электрохимическим методом

#### Цель работы

Ознакомление с кислотно-основными свойствами растворов, определение водородного показателя среды электрохимическим методом, овладение методикой расчетов рН водных растворов сильных и слабых электролитов, закрепление экспериментальных навыков приготовления растворов заданной концентрации.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Для определения кислотно-основных свойств раствора пользуются водородным показателем рН. По определению, это отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов:  $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ .

Очевидно,  $-\lg [\text{H}^+][\text{OH}^-] = -\lg 1 \cdot 10^{-14}$  дает  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

Тогда  $\text{pH} < 7$  указывает на кислую среду,  $\text{pH} > 7$  соответствует щелочной среде,  $\text{pH} = 7$  – нейтральной среде. При расчете водородного показателя среды водных растворов электролитов, следует учитывать какой это электролит сильный или слабый.

В водных растворах слабых электролитов наряду с гидратированными ионами присутствуют неионизированные молекулы. Равновесие в растворе слабой кислоты описывается с помощью константы кислотности  $K_a$ , а в растворе слабого основания – константы основности  $K_b$ . Количественной характеристикой равновесного состояния электролита является степень диссоциации  $\alpha$ :  $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}$ . Из этого уравнения следует: при разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается; чем больше  $K_d$ , тем больше степень диссоциации при одинаковой концентрации растворов. В табл. 15 приведены формулы для вычисления рН растворов слабых кислот и оснований.

## Формулы для вычисления рН растворов слабых кислот и оснований

Кислота	Основание
$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \alpha \cdot c$	$[OH^-] = \sqrt{K_B \cdot c} = \alpha \cdot c$
$pH = -\lg \sqrt{K_a \cdot c}$	$pH = 14 + \lg \sqrt{K_B \cdot c}$
$pH = -\lg(\alpha \cdot c)$	$pH = 14 + \lg(\alpha \cdot c)$

На рис. 15 приведены рН некоторых бытовых растворов и пищевых продуктов.

Принципиальное отличие сильных электролитов от слабых состоит в том, что равновесие диссоциации сильных электролитов полностью смещено вправо:



Поэтому константа равновесия (диссоциации) оказывается величиной неопределенной. Снижение электропроводности при увеличении концентрации сильного электролита обусловлено электростатическим взаимодействием ионов.

Дебай и Хюккель, предложили модель, которая легла в основу теории сильных электролитов и постулировали:

1. Электролит полностью диссоциирует, но в сравнительно разбавленных растворах ( $C = 0,01$  моль·л<sup>-1</sup>).

2. Каждый ион окружен оболочкой из ионов противоположного знака. В свою очередь, каждый из этих ионов сольватирован. Это окружение называется ионной атмосферой.

Очевидно, что при электростатическом взаимодействии ионов противоположных знаков необходимо учитывать влияние ионной атмосферы. При движении катиона в электростатическом поле ионная атмосфера деформируется; она сгущается перед ним и разрежается позади него. Эта асимметрия ионной атмосферы оказывает тем более тормозящее действие движению катиона, чем выше концентрация электролитов и чем больше заряд ионов. В этих системах понятие концентрации должно заменяться активностью:  $a = f \cdot c$ . Определить активности каждого иона в отдельности невозможно, поэтому для однозарядных электролитов пользуются средними геометрическими значений активностей и коэффициентов активностей. Коэффициент активности по Дебаю–Хюккелю зависит от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ) и ионной силы ( $I$ ); последняя служит мерой интенсивно-

сти электрического поля, создаваемого ионами в растворе и рассчитывается по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2,$$

где  $c_i$  – концентрации ионов катионов и анионов (моль/л),  $Z_i$  – заряды ионов.



Рис. 15. pH некоторых бытовых растворов и пищевых продуктов

Таким образом, NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при одинаковых концентрациях будут иметь разные ионные силы. Сопоставление свойств растворов сильных электролитов можно проводить только тогда, когда ионные силы одинаковы; даже небольшие примеси резко изменяют свойства электролита.

В табл. 16 приведены формулы для вычисления рН растворов сильных кислот и оснований.

Таблица 16

Формулы для вычисления рН растворов сильных кислот и оснований

Кислота	Основание
$a_{\text{H}^+} = f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+]$	$a_{\text{OH}^-} = f_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-]$
$\text{pH} = -\lg(f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+])$	$\text{pH} = 14 + \lg(f_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-])$
В очень разбавленных растворах (при $c \leq 10^{-2}$ моль/л) $f \sim 1$	
$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$	$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$

### Задания для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Водородный показатель среды» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Для чего в химии введено понятие о водородном показателе?
  - 3.2. Какие вещества называются слабыми и сильными электролитами?
  - 3.3. Дайте определения понятиям: активная концентрация, ионная сила раствора, коэффициент активности.

### Оборудование и реактивы

рН–метр-милливольтметр, электрод сравнения, стеклянный электрод, химические стаканы на 100 мл, мерные колбы на 100 мл (3 шт), пипетки на 10 мл, 1 мл, груша для отбора жидкости; раствор соляной кислоты (1 н.)

### Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- выполнить измерения водородного показателя на приборе рН–метре-милливольтметре;
- овладеть методикой расчета рН водных растворов слабых и сильных электролитов (кислот и оснований);
- подготовить отчет по работе.

### Методика и порядок выполнения работы

#### Опыт №1. Измерение водородного показателя среды раствора HCl электрохимическим методом

Электрохимический метод определения водородного показателя среды основан на измерении разности потенциалов двух электродов, помещенных в анализируемый раствор. Один из этих электродов – электрод сравнения – в процессе измерения имеет постоянный потенциал, а потенциал второго электрода (обычно стеклянного) зависит от величины  $a_{\text{H}^+}$  в анализируемом растворе. Потенциал стеклянного электрода относительно электрода сравнения измеряется рН-метром, показывающая шкала которого градуирована в единицах рН и позволяет проводить непосредственный отсчет измеряемой величины. Электрохимический метод определения водородного показателя называют еще методом рН-метрии.

1. Из 1 н. раствора HCl приготовьте в мерной колбе 100 мл раствора меньшей концентрации: а) 0,1 н.; б) 0,01 н.; в) 0,001 н.

Для этого рассчитанный объем 1 н. раствора соляной кислоты внесите в мерную колбу с помощью пипетки. Доведите раствор до метки дистиллированной водой, закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте.

2. Измерьте значение водородный показатель среды (рН) трех приготовленных растворов с помощью рН метра-милливольтметра.

3. Рассчитайте теоретическое значение рН приготовленных растворов HCl заданных концентраций.

Пример. Вычислите рН 0,01 н. раствора HCl.

Решение. Активность иона водорода – функция концентрации иона водорода:  $a_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}$ . Для определения коэффициента активности ионов водорода  $f_{\text{H}^+}$  вычислим ионную силу  $I$  раствора соляной кислоты:



0,01    0,01    0,01 моль/л

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01$$

По справочной табл. 17 найдем величину  $f_{\text{H}^+}$  отвечающую  $I = 0,01$ ;  
 $f_{\text{H}^+} = 0,92$ .

Таблица 17

Приближенные коэффициенты активности отдельных ионов

Ионы	Ионная сила раствора				
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Водорода	0,98	0,95	0,92	0,88	0,84
Однозарядные	0,98	0,95	0,92	0,85	0,80
Двухзарядные	0,77	0,65	0,58	0,4	0,3
Трехзарядные	0,73	0,55	0,47	0,28	0,21

Далее рассчитываем активность иона водорода и рН раствора:

$$a_{\text{H}^+} = 0,92 \cdot 0,01 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg 9,2 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,96 = 2,04.$$

4. Результаты опыта занести в таблицу 18.

Таблица 18

№ кол-бы	Концентрация раствора HCl, моль/л	Рассчитанный объем исходного раствора HCl, мл	Значение рН среды	
			Измеренное электротрохимическим методом	Вычисленное

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;

- в) порядок выполнения работы;
- г) расчеты рН приготовленных растворов соляной кислоты заданных концентраций;
- д) выводы.

### Контрольные вопросы

1. Что называется степенью электролитической диссоциации электролита? Как делятся электролиты по степени диссоциации?
2. Что выражает константа электролитической диссоциации? Напишите математические выражения констант диссоциации сероводородной кислоты по двум ступеням
2. Как рассчитывают концентрацию ионов водорода с учетом ионной силы электролита?
3. Рассчитайте рН 0,05 М водного раствора азотной кислоты.
4. Рассчитайте рН 0,005 М водного раствора гидроксида калия.
5. Рассчитайте рН 0,01 М раствора уксусной кислоты.
6. Рассчитайте рН 0,001 М раствора аммиака.

## Лабораторная работа №11

### Гидролиз солей. Определение характера среды в растворах солей

#### Цель работы

Изучение реакций гидролиза солей различных типов, определение характера среды в растворах солей, исследование факторов, влияющих на степень гидролиза солей, овладение умением составления уравнений реакций гидролиза солей в молекулярном и ионном виде, закрепление экспериментальных навыков по определению рН растворов.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Гидролиз – это реакция обменного разложения растворенного вещества водой, результатом которой является образование малодиссоциированных молекул или ионов и как следствие – изменение рН растворов таких солей накопление в них  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ -ионов. Возможность и характер протекания гидролиза определяется природой соли, примеры гидролиза солей в табл. 19.

Таблица 19

#### Примеры гидролиза солей

Формула, тип гидролизующейся соли	Уравнения реакций гидролиза	рН
1	2	3
1. $\text{CH}_3\text{COONa}$ соль сильного основания и слабой одноосновной кислоты	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ .	$\text{pH} > 7$
2. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ соль сильного основания и слабой двухосновной кислоты	I степень гидролиза: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$ , $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ .	$\text{pH} > 7$
	II степенью гидролиза пренебрегают	

1	2	3
3. $\text{NH}_4\text{Cl}$ соль слабого однокислотного основания и сильной кислоты  4. $\text{FeCl}_2$ соль слабого двухкислотного основания и сильной кислоты	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl},$ $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+.$ <p style="text-align: center;">I степень гидролиза:</p> $\text{FeCl}_2 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl},$ $\text{Fe}^{2+} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+.$ <p style="text-align: center;">II степенью гидролиза пренебрегают</p>	<p style="text-align: center;"><math>\text{pH} &lt; 7</math></p> <p style="text-align: center;"><math>\text{pH} &lt; 7</math></p>
5. $\text{NH}_4\text{CN}$ соль слабого основания и слабой кислоты  6. $\text{Al}_2\text{S}_3$ соль слабого основания и слабой кислоты	$\text{NH}_4\text{CN} + \text{HOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN},$ $\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{HOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCN}.$ $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{HOH} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}.$	<p style="text-align: center;"><math>\text{pH} \approx 7</math></p> <p style="text-align: center;"><math>\text{pH} \approx 7</math></p>
7. $\text{NaCl}$ , $\text{BaCl}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ соли сильного основания и сильной кислоты	Гидролиз не происходит	$\text{pH} = 7$

Количественными характеристиками служат константа гидролиза  $K_{\Gamma}$  и степень гидролиза  $\alpha_{\Gamma}$  (табл. 20).

Константа гидролиза – это константа равновесия гидролитической реакции, она выводится на основе закона действующих масс при условии, что концентрация воды постоянна.

Степень гидролиза выражает отношение гидролизованной части соли  $X$  к общей ее концентрации:  $\alpha_{\Gamma} = X/c_{\text{общ}}$ .

Степень гидролиза зависит от следующих факторов: 1) от константы диссоциации кислоты ( $K_{\text{a}}$ ) или основания ( $K_{\text{b}}$ ), образующихся в результате гидролиза (чем эти величины меньше, тем больше  $\alpha$ ); 2) от температуры (нагревание усиливает гидролиз, так как увеличивается степень диссоциации воды); 3) от концентрации (в разбавленных растворах соли гидролизуются сильнее).

Изменяя указанные факторы, можно сместить равновесие реакций гидролиза в любом направлении, т.е. усилить или уменьшить гидролиз, что и используют в практике химического анализа. Для усиления гидролиза работают с разбавленными растворами при нагревании и удаляют из раствора образующиеся в процессе гидролиза избыточные ионы  $[H^+]$  или  $[OH^-]$  добавлением основания или кислоты соответственно или другой гидролизующейся соли, усиливающей гидролиз. Для подавления гидролиза необходимо работать с концентрированными растворами на холоду и вводить в раствор те ионы, которые образуются при гидролизе, т.е. подкислять, например, растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой.

Таблица 20

## Количественные характеристики гидролиза

Типы гидролизующейся соли	Константа гидролиза	Степень гидролиза	Формулы для расчета pH
1. Соль сильного основания и слабой кислоты	$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a}$	$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_{\text{соли}}}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a^* + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$
2. Соль слабого основания и сильной кислоты	$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_b}$	$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot c_{\text{соли}}}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_b^{**} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$
3. Соль слабого основания и слабой кислоты	$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$	$\alpha = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}K_b$

\* $\text{p}K_a = -\lg K_a$ ; \*\* $\text{p}K_b = -\lg K_b$ .

## Задания для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Гидролиз солей» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Что называется гидролизом, сольволизом?
  - 3.2. Перечислите типы гидролиза: гидролиз по катиону, гидролиз по аниону, гидролиз по катиону и аниону.

## Оборудование и реактивы

В работе используются пробирки, штатив для пробирок, пробиркодержатель, спиртовка, универсальная индикаторная бумага, растворы индикаторов фенолфталеина, лакмуса и химические реактивы: растворы ацетат натрия, хлорида аммония, сульфата алюминия, хлорида калия, сульфита натрия, карбоната натрия, хлорида цинка, хлорида алюминия.

### Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- выполнить эксперимент по изучению характера среды растворов солей исследованию факторов, влияющих на степень их гидролиза;
- записать уравнения реакций гидролиза солей в молекулярной и ионной форме;
- подготовить отчет по работе.

### Методика и порядок выполнения работы

#### Опыт №1. Реакция водных растворов солей

1. Растворите соли ацетат натрия, хлорид аммония, сульфат алюминия, хлорид калия в небольшом количестве воды. Исследуйте реакцию среды растворов, нанося каплю раствора на универсальную индикаторную бумагу стеклянной палочкой. Результаты наблюдений запишите в форме таблице 21.

Таблица 21

№	Формула соли	Ожидаемая реакция среды	Окраска лакмуса	Фактическая реакция среды	pH в растворе

Запишите уравнения гидролиза изученных солей в молекулярном и ионном виде. В каком случае гидролиз будет проходить ступенчато? Какая зависимость существует между зарядом и размерами катионов и его способностью к гидролизу? Какая зависимость существует между зарядом и размером аниона и его склонностью к гидролизу? Сделайте общие выводы о реакции среды в растворах солей, образованных:

- а) сильным основанием и слабой кислотой;
- б) слабым основанием и сильной кислотой;
- в) слабым основанием и слабой кислотой;
- г) сильным основанием и сильной кислотой.

### **Опыт №2. Исследование факторов, влияющих на степень гидролиза солей**

1. Налейте в пробирку раствор сульфита натрия, а в другую – карбонат натрия. Испытайте оба раствора универсальной индикаторной бумагой. В каком случае концентрация  $\text{OH}^-$  более высокая и, следовательно, степень гидролиза больше? Объясните наблюдаемое явление, сравнив константы диссоциации угольной и сернистой кислот.

2. В пробирку с ацетатом натрия прибавьте 2 капли фенолфталеина. Половину полученного раствора отлейте в другую пробирку и оставьте для сравнения, а пробирку с оставшимся раствором нагрейте до кипения. Изменилась ли окраска раствора при нагревании? Какой вывод об изменении концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе можно сделать? Увеличилась ли степень гидролиза с повышением температуры? Почему?

### **Опыт №3. Растворимость веществ в продуктах гидролиза**

Налейте в пробирку концентрированный раствор хлорида цинка (испытайте среду лакмусом). Опустите в раствор кусочек цинка, очищенный от оксидной пленки. Нагрейте до кипения. Что наблюдается? Какой газ выделяется? Составьте уравнения реакции гидролиза хлорида цинка и взаимодействия цинка с продуктом гидролиза.

### **Опыт №4. Полный гидролиз**

Налейте в пробирку 2–3 мл раствора хлорида алюминия. Добавьте раствора карбоната натрия. Что наблюдается? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций, которые привели к образованию гидроксида алюминия. Почему не получился карбонат алюминия? Почему эти соли подвергаются полному гидролизу?

### **Указания по оформлению отчета**

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) порядок выполнения работы;
- г) уравнения реакций гидролиза изученных солей в ионном и молекулярном видах;
- д) выводы.

### **Контрольные вопросы**

1. Объясните, почему растворы солей могут иметь кислую реакцию, щелочную реакцию. Приведите примеры.
2. Как можно усилить гидролиз солей?
3. Как можно ослабить гидролиз солей?
4. Усиление или подавление гидролиза цианида натрия вызовет прибавление к раствору: а) кислоты, б) щелочи, в) хлорида аммония. Почему?
5. При гидролизе каких солей рН близко к 7? Приведите примеры.

## Лабораторная работа №12

### Произведение растворимости (ПР).

#### Получение осадков малорастворимых электролитов и количественное определение ПР малорастворимого гидроксида

#### Цель работы

Ознакомление с общими свойствами малорастворимых электролитов, овладение методикой расчетов связанных с производением растворимости, получение осадков малорастворимых электролитов и изучение условий образования малорастворимых веществ.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Сильные электролиты, растворимость которых не превышает  $\sim 10^{-2}$  моль/л, считают малорастворимыми ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ). Растворимость – концентрация насыщенного раствора данного вещества при определенной температуре. Способы выражения растворимости: массовая растворимость вещества  $c_m$ , молярная растворимость вещества  $S$  и др.

Молярная растворимость вещества  $S$  – это количество растворенного вещества (т.е. число молей этого вещества), содержащееся в одном литре его насыщенного раствора:

$$S = \frac{m}{M \cdot V} \text{ [моль/л]}.$$

Произведение растворимости малорастворимого сильного электролита – это величина, равная произведению равновесных активностей (или равновесных концентраций) ионов данного электролита в его насыщенном растворе в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Обозначается ПР –  $K_S^0$ . Произведение растворимости есть постоянная величина при постоянной температуре.

Для сравнения растворимости сильных малорастворимых электролитов однотипного состава сопоставляют их произведения растворимости  $K_S^0$ .

Для сравнения растворимости сильных малорастворимых электролитов неоднотипного типа сопоставляют величины  $S$ .

В общем случае  $A_nB_m \Leftrightarrow nA^{m+} + mB^{n-}$  условие образования осадка малорастворимого сильного электролита имеет вид:

$$c_{A^{m+}}^n \cdot c_{B^{n-}}^m > K_S^o A_nB_m,$$

т.е. ионное произведение (ИП) должно быть больше произведения растворимости сильного малорастворимого электролита. Если ионное произведение меньше произведения растворимости, то осадок не выпадает.

Таким образом:

1. Если ИП = ПР,  $\Delta G = 0$  – система находится в состоянии равновесия (раствор насыщенный).
2. Если ИП < ПР,  $\Delta G < 0$  – самопроизвольно протекает процесс растворения осадка.
3. Если ИП > ПР,  $\Delta G > 0$  – возможен только обратный процесс – выпадение осадка.

Введение в раствор электролита, содержащего одноименные с осадком ионы, не образующие с ним растворимые комплексные соединения, понижает растворимость малорастворимого сильного электролита, т.е. увеличивает полноту осаждения вещества.

Введение в гетерогенную систему добавок постороннего (индифферентного) электролита приводит к изменению растворимости малорастворимого сильного электролита вследствие изменения коэффициентов активности. Это явление называется солевым эффектом. Введение посторонних электролитов обычно повышает растворимость осадка.

### Задания для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Реакции осаждения. Произведение растворимости» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].
2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Дайте определение произведения растворимости. К каким электролитам, и какому раствору, применимо понятие «Произведение растворимости»?

3.2. Напишите математическое выражение произведения растворимости для соединений:  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

### **Оборудование и реактивы**

Пробирки, штатив для пробирок; растворы хлорида кальция, хлорида бария, хлорида гидроксида аммония, серной кислоты, соляной кислоты, уксусной кислоты; сухие вещества: гашенная известь, оксалат кальция хлорид аммония.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- выполнить эксперимент по изучению растворимости различных солей;
- по данным опыта определить факторы, влияющие на растворимость малорастворимых соединений;
- подготовить отчет по работе.

### **Методика и порядок выполнения работы**

#### **Опыт №1. Сравнительная растворимость сульфатов кальция и бария**

В одну пробирку внести 5 капель раствора хлорида кальция, в другую – 5 капель раствора хлорида бария. Затем в каждую пробирку добавьте по 2–3 капли раствора серной кислоты. Объясните наблюдения, пользуясь значениями  $\text{PP}(\text{CaSO}_4)$   $\text{PP}(\text{BaSO}_4)$ . Добавьте к пробирке с раствором хлорида кальция 2–3 капли концентрированной серной кислоты. Наблюдайте образование осадка и объясните причину его выпадения. Составьте ионные уравнения реакций образования осадков.

На основании опыта сделайте выводы о сравнительной растворимости сульфатов кальция и бария.

#### **Опыт №2. Изучение влияния различных факторов на растворимость малоорастворимых соединений**

1. В две пробирки внесите по 2–3 капли раствора хлорида магния. В одну пробирку добавьте 5–6 кристаллов хлорида аммония. Затем в каждую из пробирок добавьте по 8–10 капель раствора гидроксида аммония. Объяс-

ните, почему осадок выпадает в пробирке, в которой отсутствует хлорид аммония. Составьте ионные уравнения реакций образования осадков.

2. Всыпьте в пробирку немного гашеной извести, добавьте воды и взболтайте. К полученному насыщенному раствору с осадком прилейте разбавленной соляной кислоты. Что наблюдаете? Напишите выражение произведения растворимости  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и объясните происходящее явление на основании произведения растворимости.

3. В две пробирки всыпьте немного оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . В одну из пробирок добавьте соляную кислоту, а в другую – уксусную. Что наблюдаете? Дайте объяснение, принимая во внимание данные о степени диссоциации соляной, щавелевой и уксусной кислот. Составьте уравнения химических реакций.

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткие сведения по теме «Реакции осаждения. Произведение растворимости»;
- г) порядок выполнения работы;
- д) уравнения химических реакций и объяснение полученных результатов;
- е) выводы.

### Контрольные вопросы

1. Напишите уравнение реакции образования какого-либо малорастворимого электролита (молекулярное и ионное) и выражение произведения растворимости этого электролита.

2. По табличным значениям произведения растворимости сульфида цинка и сульфида меди рассчитайте активность сульфид-ионов в насыщенном растворе: а)  $\text{ZnS}$  б)  $\text{CuS}$ .

3. Напишите в ионном виде уравнения реакций образования малорастворимых солей:  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

4. Как изменится количество осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в насыщенном растворе при добавлении к нему: а) едкого натра; б) соляной кислоты?

## Лабораторная работа №13

### Окислительно-восстановительные реакции

#### Цель работы

Закрепление теоретических основ составления уравнений окислительно-восстановительных реакций различного типа методом ионно-электронного баланса и проведение качественных опытов, раскрывающих окислительно-восстановительные свойства отдельных веществ в различных средах (кислой, нейтральной, щелочной).

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Окислительно-восстановительные реакции являются наиболее распространенными химическими реакциями, и играют большую роль в природе и технике. Сжигание топлива, электрохимическое осаждение металлов, получение ценных химических продуктов (аммиака, азотной и серной кислот, щелочей и т.д.), коррозионные процессы, превращение химической энергии в электрическую – в гальванических элементах и аккумуляторах, основаны на окислительно-восстановительных реакциях. Окислительно-восстановительные реакции являются основой жизнедеятельности, так как с ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, фотосинтез у растений и многие другие процессы.

Окислительно-восстановительные реакции всегда характеризуются перемещением электронов от одних веществ (атомов, молекул или ионов) к другим и сопровождаются изменением степеней окисления атомов или ионов.

Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Степень окисления характеризует валентность и электроотрицательность атома в молекуле. Степенью окисления называется заряд вычисленный из предположения, что соединение состоит только из ионов. Для расчета степеней окисления элемента в его соединениях выработаны простые и удобные эмпирические правила:

- 1) в простых веществах степень окисления элемента всегда равна нулю;
- 2) в сложных соединениях некоторые элементы проявляют всегда одну и ту же степень окисления. Постоянную степень окисления имеют щелочные

металлы (+1), щелочноземельные элементы (+2), фтор (-1). Для водорода в большинстве соединений характерна степень окисления (+1), а в его соединениях с *s*-элементами и в некоторых других соединениях она равна (-1). Степень окисления кислорода равна (-2); к важнейшим исключениям относятся пероксидные соединения (-1), и фторид кислорода (+2);

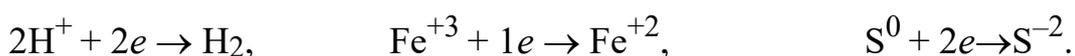
3) сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю;

4) степень окисления иона элемента равна заряду иона.

Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух взаимосвязанных и пространственно неразделенных реакций: реакции окисления и реакции восстановления.

Окисление – это отдача веществом электронов, в результате которой степень окисления вещества повышается. Вещество, отдающее электроны в реакции, называется восстановителем, при этом вещество из восстановленной устойчивой формы превращается в окисленную форму. Рассмотрим реакцию окисления кальция:  $\text{Ca} - 2e = \text{Ca}^{+2}$ . Нейтральный атом кальция, отдавая два электрона, превращается в двух-зарядный положительный ион, степень окисления которого повышается от 0 до +2. В этом случае кальций является восстановителем.

Восстановление – это присоединение электронов к веществу, в результате чего степень окисления вещества понижается. Вещество, принимающее электроны, называется окислителем, оно из окисленной формы переходит в восстановленную. Например, реакции восстановления ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и нейтрального атома  $\text{S}^0$ :



В этих реакциях ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и нейтральный атом серы, принимая электроны, понижают степень окисления от +1 до 0, от +3 до +2 и от 0 до -2 соответственно, они являются окислителями.

Окислители – простые вещества, элементы которых обладают высокой электроотрицательностью, т.е. неметаллы:  $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ . Особенно сильно их окислительная способность проявляется, когда такие вещества находятся в атомарном состоянии.

Соединения высшей степени окисления, присущей данному элементу, могут в окислительно-восстановительных реакциях выступать только в качестве окислителей, степень окисления элемента может в этом случае только

понижаться ( $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ,  $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$ ,  $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$  и т. д.).

Ионы металлов (и водорода) также являются окислителями, восстанавливаясь в свободные металлы или ионы промежуточного заряда:  

$$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0.$$

Восстановители – простые вещества, образованные элементами с низкой электроотрицательностью, т.е. все металлы и некоторые неметаллы ( $\text{H}_2$ , В, С и др.).

Соединения низшей степени окисления могут быть только восстановителями, степень окисления может только повышаться ( $\text{H}_2 \overset{-2}{\text{S}}$ ).

Если же элемент в соединении находится в промежуточной степени окисления, то соединения обладают окислительно-восстановительной двойственностью – способностью вступать в реакции как с окислителями, так и с восстановителями.

Все реакции окисления-восстановления делятся на три типа: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

В первом случае в реакции участвуют различные вещества одно из которых является восстановителем, другое окислителем. Например, реакции горения. Горением называется окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся выделением теплоты и света.

Во втором случае атомы одной и той же молекулы могут быть окислителями, другие восстановителями.

В реакциях диспропорционирования одни и те же атомы могут быть одновременно и окислителем и восстановителем.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют метод электронно-ионного баланса или метод электронного баланса.

Метод электронно-ионного баланса применим для реакций протекающих в растворах. Он основан на уравнивании в левой и правой частях уравнения суммарного числа зарядов реальных ионов, существующих в растворе, с помощью прибавления или вычитания необходимого числа электронов. В получающихся электронно-ионных уравнениях слабодиссоциирующие, летучие и малорастворимые вещества записывают в молекулярном виде. Более сложными уравнениями описывают окислительно-восстановительные реакции, результат которых зависит от рН раствора. В молекулярной и ионной схемах процесса указывают частицу, определяющую рН раствора:  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{OH}^-$ .

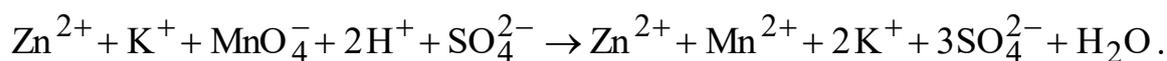
При составлении электронно-ионных уравнений с участием среды необходимо учитывать:

1) на один атом кислорода, теряемый частицей (молекулой ионом) окислителя, в кислой среде затрачивается два иона  $\text{H}^+$  и образуется одна молекула воды; в нейтральной и щелочной среде затрачивается одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  и образуется два иона  $\text{OH}^-$ ;

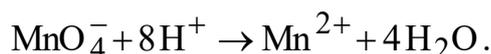
2) на один атом кислород, присоединяющийся к частице восстановителя, затрачивается в кислой и нейтральной среде одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  и освобождаются два иона  $\text{H}^+$ ; в щелочной среде – два иона  $\text{OH}^-$  и освобождается одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Приведем примеры использования метода электронно-ионного баланса при составлении окислительно-восстановительных реакций.

**Пример 1.** Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с перманганатом калия в кислой среде.

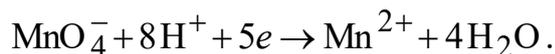
1. Запишем схему уравнения реакции в молекулярной и ионной формах:



2. Обозначим ионы одного и того же элемента, изменяющиеся в ходе реакции и запишем для них полуреакции восстановления и окисления. Полуреакция восстановления имеет вид:



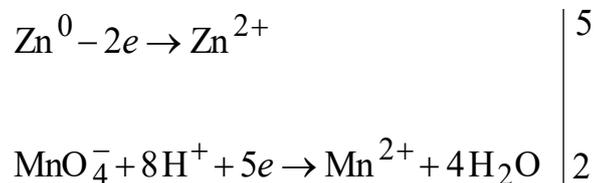
Материальный баланс соблюден (схема уравнена по числу атомов). Далее уравниваем левую и правую часть полуреакции по числу зарядов. Сумма зарядов левой части равна (7+). Сумма зарядов правой части равна (2+). Для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить пять электронов:



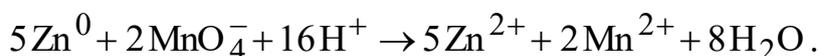
3. Составляем уравнение второй полуреакции – полуреакции окисления цинка:



4. Находим наименьшее общее кратное для числа отданных и принятых электронов и основные коэффициенты (множители) для исходных окислителя и восстановителя и продуктов окисления-восстановления:



5. Умножаем обе части каждой полуреакции на соответствующие коэффициенты и суммируем левые и правые части:



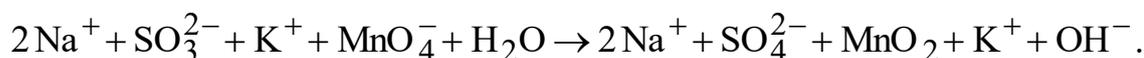
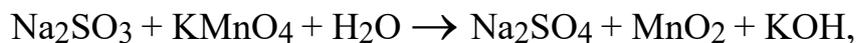
Строго говоря, это уравнение и отражает все изменения, происходящие в растворе в результате окисления цинка перманганатом калия и среду в которой этот процесс возможен.

6. Уравнение в молекулярной форме имеет вид:



**Пример 2.** Составьте уравнение реакции окисления сульфит-иона перманганатом калия в нейтральной среде.

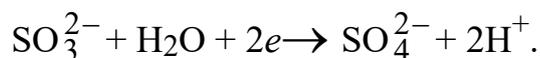
1. Запишем схему уравнения реакции в молекулярном и ионном виде:



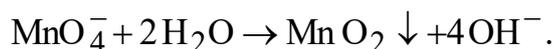
2. Составим уравнения полуреакций восстановления и окисления. С учетом нейтральной среды, количества атомов кислорода при сере (в левой части число атомов кислорода меньше, чем в правой), баланса атомов в левой и правой частях полуреакцию окисления запишем в виде:



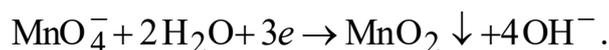
Для уравнивания по числу зарядов надо от левой части схемы отнять два электрона:



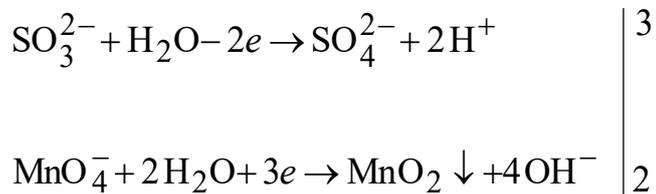
3. Уравнение второй полуреакции составляем, учитывая, что  $\text{MnO}_2$  малорастворимое в воде соединение, и его надо включить в уравнение полуреакции восстановления как самостоятельную фазу:



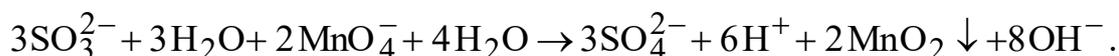
Для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить три электрона:



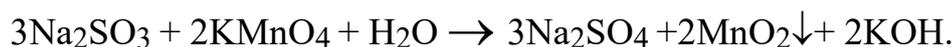
4. Подбираем коэффициенты для полуреакций:



5. Суммируем полуреакции:



6. От ионной формы записи уравнения переходим к молекулярной:



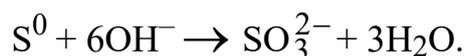
**Пример 3.** Составьте уравнение реакции диспропорционирования серы при кипячении с раствором щелочи.

1. Схема уравнения реакции в молекулярном и ионном виде:

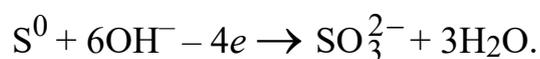




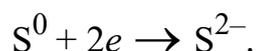
2. Запишем схему уравнения полуреакции окисления учитывая, что среда щелочная и, значит, недостающее количество кислорода пополняется за счет гидроксид-ионов щелочи:



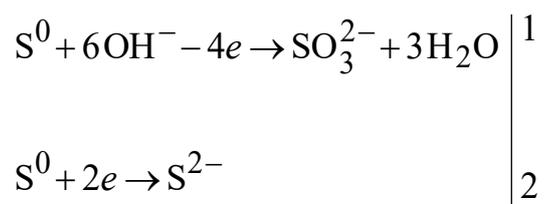
Для уравнивания по числу зарядов надо от левой части схемы отнять четыре электрона:



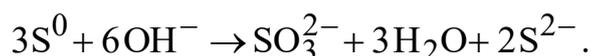
3. Уравнение второй полуреакции с соблюдением материального и зарядового балансов имеет вид:



4. Определяем соответствующие множители (коэффициенты) на которые умножаются уравнения полуреакций:



5. Суммируем левые и правые части уравнений полуреакций:



6. В молекулярной форме уравнение имеет вид:



Метод электронного баланса применяют для реакций между газообразными, твердыми или жидкими (расплавленными) веществами, протекающих без электролитической диссоциации. Он основан на уравнивании в левой и правой частях уравнения сумм степеней окисления атомов тех элементов, которые их меняют, с помощью прибавления или вычитания необходимого числа электронов.

Итак, в окислительно-восстановительных реакциях происходит перемещение электронов от одних частиц к другим (изменение степени окисления элементов). Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют методы ионно-электронного баланса и электронного баланса. Можно предсказать направление окислительно-восстановительных реакций, если известно изменение энергии Гиббса этой реакции.

### **Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Изучить теоретические положения по рекомендуемой литературе [1, 2].
2. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.
3. Освоить методику составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.
4. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 4.1. Какие вещества называются окислителями, восстановителями?
  - 4.2. Как изменяется степень окисления атомов при восстановлении, окислении?
  - 4.3. Как изменяется количество электронов в атоме элемента при окислении, при восстановлении?

### **Оборудование и реактивы**

В работе используются растворы солей, кислот и щелочей:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaI}$ . Для выполнения работы также потребуются мерный цилиндр, пробирки, штатив для пробирок.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- подготовить химическую посуду (промыть водой) для проведения опытов;
- провести окислительно-восстановительные реакции в различных средах (кислой, нейтральной и щелочной);
- определить тип всех реакций окисления – восстановления;
- определить изменяющиеся степени окисления элементов в соединениях участвующих в окислительно-восстановительных реакциях;
- составить уравнения окислительно-восстановительных реакций с учетом рН среды и количества атомов кислорода, используя метод ионно-электронного баланса.

### **Методика и порядок выполнения работы**

#### **Опыт №1. Восстановление перманганата калия сульфитом натрия**

В три пробирки налейте по 3 мл раствора перманганата калия. Раствор  $\text{KMnO}_4$  в первой пробирке подкислите 2 мл 1 М раствора серной кислоты ( $\text{pH} < 7$ ), во вторую добавьте 2 мл 1 М раствора  $\text{NaOH}$  ( $\text{pH} > 7$ ), в третью – 2 мл дистиллированной воды ( $\text{pH} = 7$ ). В каждую пробирку внесите раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ : в первую – 3 мл; во вторую – 1 мл; в третью – 2.

Перемешайте растворы в пробирках, запишите наблюдаемое изменение окраски раствора в каждом случае и объясните результаты опыта.

Напишите уравнения реакций, учитывая, что фиолетовая окраска характерна для иона  $\text{MnO}_4^-$ , слабо-розовая, почти бесцветная – для иона  $\text{Mn}^{2+}$ , зеленая – для иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ , осадок бурого цвета характеризует диоксид марганца (IV) –  $\text{MnO}_2$ .

Для каждой реакции укажите окислители и восстановители.

#### **Опыт №2. Восстановление перманганата калия нитритом натрия в кислой среде**

В пробирку налейте 2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  и добавьте по 10 капель растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaNO}_2$ . Размешайте содержимое пробирки.

Пронаблюдайте за изменением цвета раствора, объясните причину изменения и составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции. Укажите окислитель, восстановитель.

### Опыт №3. Окисление иодида натрия нитритом натрия в кислой среде

В пробирку налейте 2 мл раствора NaI и добавьте 10 капель 1 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2 капли раствора нитрита натрия. Перемешайте раствор в пробирке. К смеси добавьте 1–2 капли крахмального клейстера. Объясните изменение цвета раствора. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, используя электронно-ионный метод. Определите окислитель, восстановитель.

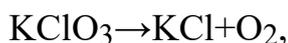
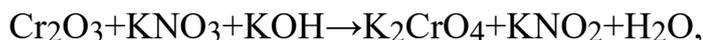
#### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткие теоретические введения, определения следующих понятий: окислитель, восстановитель, окисление, восстановление;
- г) порядок и ход выполнения опытов по изучению окислительно-восстановительных реакций;
- д) уравнения, проведенных окислительно-восстановительных реакций, составленных с учетом электронно-ионного метода;
- е) выводы.

#### Контрольные вопросы и задачи

1. Перечислите основные положения теории окисления-восстановления.
2. Определите степень окисления элементов в следующих веществах: H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>, HCl, HClO, HClO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, HNO<sub>3</sub>.
3. Подберите коэффициенты в следующих схемах:



Определите принадлежность уравнения к одной из трех групп (реакции межмолекулярного окисления и восстановления, реакции внутримолекуляр-

ного окисления-восстановления, реакции самоокисления – самовосстановления (диспропорционирования)) окислительно-восстановительных реакций.

4. Какие из ионов и молекул:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  – могут участвовать в реакциях в качестве только восстановителей, только окислителей? Окислителей и восстановителей?

## Лабораторная работа №14

### Измерение ЭДС гальванического элемента и определение $\Delta G$ в окислительно-восстановительной реакции

#### Цель работы

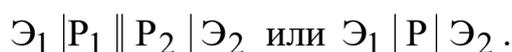
Изучение электрохимических процессов, протекающих в гальваническом элементе; овладение методикой измерения ЭДС и напряжения гальванических элементов и расчета ЭДС гальванического элемента, определение  $\Delta G$  в окислительно-восстановительной реакции.

*Продолжительность лабораторного занятия – 4 ч.*

#### Теоретические положения

Устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных реакций преобразуется в электрическую, называется гальваническими элементами. Их называют также химическими источниками электрической энергии или химическими источниками тока (сокращенно ХИТ). Химические источники электрической энергии применяются в различных отраслях техники. В средствах связи (радио, телефон, телеграф) и в электроизмерительной аппаратуре они служат источниками электропитания, на автомобилях, самолетах, тракторах применяются для приведения в действие стартеров и других устройств, на транспорте, в переносных фонарях с их помощью производится освещение.

Они состоят из двух электродов  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$ , погруженных в отдельные растворы –  $P_1$  и  $P_2$  или один общий раствор  $P$  электролита. Схемы в этих случаях имеют вид:



Здесь двойная черта означает пористую диафрагму, разделяющую разные по составу растворы или стенки отдельных сосудов, соединенных капилляром, называемым электролитическим ключом.

Гальванический элемент может состоять из электродов I рода, например, гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медного и цинкового электродов (рис. 16).

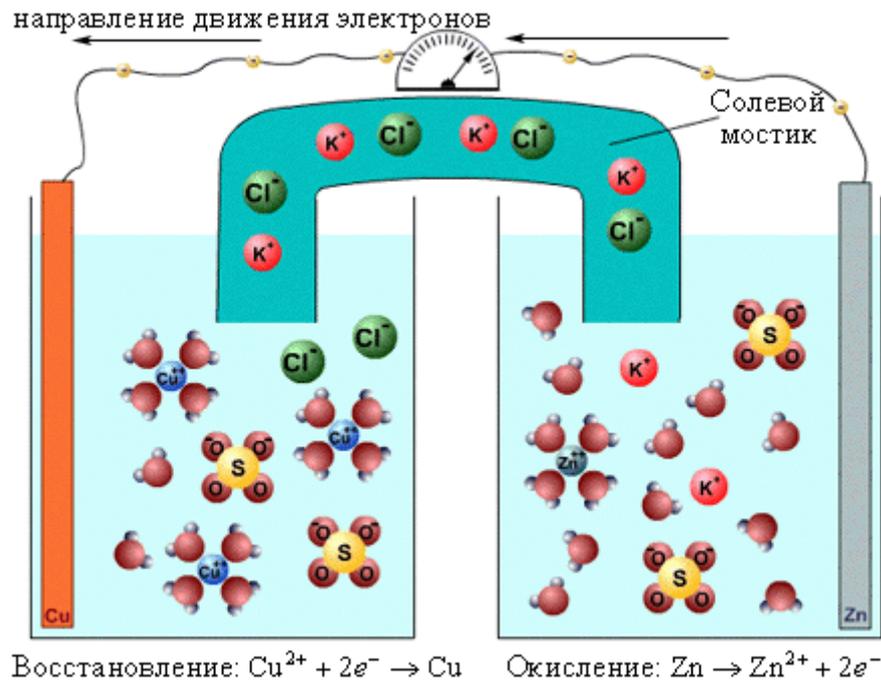
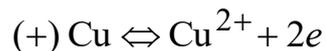
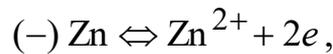


Рис. 16. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

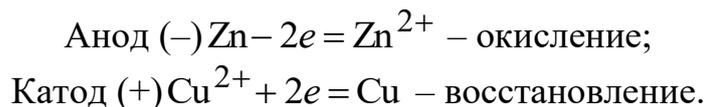
Погрузим цинковый электрод в сосуд с раствором сульфата цинка, а медный – с раствором сульфата меди ( $c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+}} = 1$  моль/л). На электродах в результате равновесий



устанавливаются стандартные потенциалы:  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$  и

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$ . Составим электрохимическую цепь:

$(-)\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}(+)$ . Для этого электроды замкнем металлическим проводником, а сосуды – электролитическим ключом. Тогда электроны с отрицательно заряженного цинкового электрода по внешней цепи перемещаются на положительно заряженный медный электрод. На Zn-электроде концентрация электронов станет меньше равновесной, что по принципу Ле Шателье вызовет смещение равновесия в прямом направлении. На Cu-электроде концентрация электронов станет больше равновесной, что, соответственно, приведет к смещению равновесия в обратном направлении. Таким образом, на электродах протекают процессы:



Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называются анодами.

Процессы восстановления в электрохимии получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами.

В результате суммирования уравнений анодного и катодного процессов получаем:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов по внешней цепи и ионов внутри элемента (оставшиеся в избытке сульфат-ионы мигрируют по электролитическому ключу из катодного пространства в анодное). Суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.

Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента есть разность между большим и меньшим потенциалами электродов. Если потенциалы электродов стандартные, то ЭДС также называется стандартной:

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

При работе гальванического элемента концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшается, а концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  растет. Следовательно, согласно уравнению Нернста, потенциал катода уменьшается, анода – увеличивается и ЭДС гальванического элемента уменьшается. Схема элемента Даниэля-Якоби записывается в виде:



В подобных гальванических элементах материал анода играет роль восстановленной формы и непосредственно участвует в химическом процессе. Это гальванические элементы с активными анодами.

Если потенциалы электродов равновесные, то ЭДС также называется равновесной.

Равновесный электродный потенциал рассчитывается по уравнению Ненста. В результате изучения потенциалов различных электродных процессов установлено, что их величины зависят от следующих факторов: 1) от природы веществ – участников электродного процесса; 2) от соотношения между концентрациями этих веществ; 3) от температуры системы. Эта зависимость выражается уравнением Нернста (В. Нернст, 1889 г.):

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}.$$

Здесь  $E^0$  – разность потенциалов (В) между двумя электродами при стандартных условиях, когда активности всех участников равны единицы;  $a_{Ox}$ ,  $a_{Red}$  – концентрации веществ (активности), участвующих в процессе окисленной и восстановленной форм, моль/л;  $R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(К·моль);  $T$  – абсолютная температура,  $F$  – число Фарадея, равное 96500 Кл/моль;  $n$  – число электронов, участвующих в полуреакции;  $a$  и  $b$  – стехиометрические коэффициенты. Для разбавленных растворов активности могут быть заменены на равновесные концентрации. После подстановки числовых значений констант и перевода натуральных логарифмов в десятичные уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}^a}{a_{Red}^b}.$$

Из уравнения Нернста ясно, что возрастание концентрации окисленной формы или уменьшение концентрации восстановленной формы вызывает увеличение электродного потенциала системы и наоборот.

Гальванические элементы с жидким электролитом неудобны в работе в связи с возможной утечкой электролита и громоздкостью. Они обладают большим внутренним сопротивлением. Практически гораздо чаще пользуются сухими элементами. В сухих элементах электролит находится в пастообразном состоянии. Роль анода может играть корпус из активного металла, например, цинка, а катодом является инертный электрод – графитовый стержень.

Рассмотрим, какой вид принимает общее уравнение электродного потенциала в важнейших случаях (табл. 22).

Таблица 22

Электродный процесс	Уравнение Нернста
$M^{n+} + ne = M$	$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{n+}}$
$2H^+ + 2e = H_2$	$E_{2H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	$E_{O_2+4H^+/2H_2O} = 1,228 - 0,059 \text{ pH}$

В технике ХИТ, в которых протекают практически обратимые реакции, называют аккумуляторами: их можно перезаряжать и использовать многократно. Широко распространены свинцовые и никелевые аккумуляторы. Аккумулятор в наиболее простом виде имеет два электрода и ионный проводник между ними. На аноде при разряде и при заряде протекают реакции окисления, на катоде реакции восстановления. В процессе разряда и заряда изменяется состав активных масс аккумулятора и соответственно ЭДС и напряжение.

### Задание для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями теме «Гальванический элемент» по рекомендуемой литературе [1, 2].
2. Изучить описание лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на следующие вопросы:
  - 3.1. Что такое электродный потенциал? Как определяют значения электродных потенциалов для условий, отличающихся от стандартных?
  - 3.2. Что представляет собой гальванический элемент Даниэля-Якоби?
  - 3.3. Как рассчитывается ЭДС гальванического элемента?

### Оборудование и реактивы

В работе используются растворы солей электролитов: сульфата меди  $CuSO_4$  (1M, 0,1M, 0,01M), сульфата цинка  $ZnSO_4$  (1M, 0,1 M, 0,01 M), медный и цинковый электроды. Для выполнения работы потребуются два стеклянных сосуда, электролитический ключ, милливольтметр.

## Рабочее задание

Каждый студент обязан:

- собрать медно-цинковый гальванический элемент и измерить его напряжение;
- рассчитать ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, если концентрация потенциалопределяющих ионов меди равна 1 (0,1; 0,01) моль/л, ионов цинка 1 (0,1; 0,01) моль/л. Концентрация электролитов, в которые погружаются электроды, определяется преподавателем.

### Методика и порядок выполнения работы

Гальванические элементы собирают из двух металлических электродов, помещенных либо в два колена U-образного сосуда с отдельной диафрагмой, либо в два отдельных стакана, соединенных электролитическим ключом, который представляет собой изогнутую стеклянную трубку, заполненную насыщенным раствором хлорида калия (рис. 16).

1. Соберите гальванический элемент, для этого подготовьте две электродные системы, состоящие из металлов, погруженных в растворы собственных солей. Конкретные металлы (Zn, Cu, или др.) для элемента выберите по указанию преподавателя. Сосуды для растворов предварительно вымойте проточной водой под краном, ополосните раствором соли соответствующего металла и залейте этот раствор на 2/3 их объема. Металлические стержни или пластинки тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте проточной водой под краном и погрузите в сосуды с раствором соли.

Проследите, чтобы места спаев металлической пластины с проводником не касались раствора.

2. Измерьте напряжения с помощью тестера. Запишите показания тестера.

3. Рассчитайте ЭДС собранного гальванического элемента и сравните ее с экспериментальным значением. Для этого по уравнению Нернста рассчитайте величины равновесных потенциалов электродов, использованных в элементе. Примите, что активность ионов равна концентрации.

4. Используя измеренную величину ЭДС, определите энергию Гиббса токообразующей реакции и стандартную энергию Гиббса. Определите стандартную энергию Гиббса по термодинамическим данным и сравните ее с расчетной.

Объясните, почему напряжение элемента не равно ЭДС и уменьшается при повышении плотности тока.

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткие теоретические положения, а именно следующие определения: гальванический элемент, запись уравнения Нернста с пояснениями его составляющих, электроды в гальваническом элементе (катод, анод), электродвижущая сила;
- г) порядок и методику выполнения опыта;
- д) уравнения электродных и токообразующей реакций, расчет ЭДС гальванического элемента, определение  $\Delta G$  в окислительно-восстановительной реакции;
- е) схему работы изученного гальванического элемента;
- ж) выводы.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Как устроен гальванический элемент?
2. Какое уравнение выражает связь между термодинамическими функциями реакции и ЭДС гальванических элементов?
3. Как устроен стандартный водородный электрод?
4. Какие факторы влияют на потенциал металлического электрода?
5. Составьте схемы двух элементов, в одном из которых медь является катодом, а в другом – анодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите стандартные ЭДС этих элементов.
6. Составьте схемы двух элементов, в одном из которых цинк является катодом, а в другом анодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите стандартные ЭДС этих элементов.

## Лабораторная работа №15

### Электролиз

#### Цель работы

Изучение электрохимического процесса – электролиза, катодных и анодных реакций, протекающих на электродах, рассмотрение последовательности восстановления и окисления веществ на электродах при электролизе водных растворов солей; экспериментальное исследование процессов, протекающих на нерастворимых электродах при электролизе водных растворов электролитов.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Электролизом называют совокупность процессов раздельного окисления и восстановления, осуществляемых на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них постоянного электрического тока от внешнего источника. При электролизе электрическая энергия превращается в химическую.

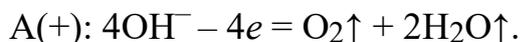
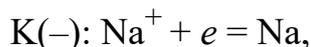
Электролиз проводится в электролизерах, основными составными частями которых являются два электрода и ионный проводник (электролит) между ними. На отрицательном электроде электролизера (катоде) происходит процесс восстановления, на положительном электроде (аноде) – процесс окисления.

На катоде в первую очередь восстанавливаются наиболее сильные окислители – ионы металлов той электрохимической системы, которой отвечает наиболее положительное значение электродного потенциала. Так, если в электролите находятся ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , то при электролизе на катоде будут восстанавливаться ионы серебра  $\text{Ag}^+$ , затем –  $\text{Ni}^{2+}$  никеля и последними –  $\text{Cd}^{2+}$  кадмия в порядке уменьшения их стандартных электродных потенциалов: Схематически эти процессы на примере расплава  $\text{NaOH}$  можно представить следующим образом:

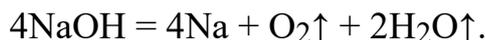
1. Ионный состав электролита:



## 2. Электродные процессы:



## 3. Полное уравнение электролиза:



При электролизе растворов электролитов происходит конкуренция между растворенным веществом и растворителем за участие в электродном процессе. Поэтому состав продуктов окисления на аноде и восстановления на катоде зависит в первую очередь от концентрации раствора. Рассмотрим процессы электролиза разбавленных водных растворов электролитов, в которых концентрация ионов не превышает 1 моль/л.

Для объяснения электродных процессов, происходящих при электролизе разбавленных растворов, можно руководствоваться следующими правилами:

1) на катоде в первую очередь восстанавливаются катионы с наиболее высокими значениями  $E^0$ .

Если значение  $E^0$  катиона значительно ниже чем  $-0,41$  В (например,  $-1$  В и менее), то на катоде восстанавливаются молекулы воды с выделением водорода и накоплением в растворе гидроксид-ионов:  $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ .

При  $E^0$  катиона значительно выше чем  $-0,41$  В (например,  $-0,15$  В и более) на катоде восстанавливаются только ионы металла:  $M^{n+} + ne = M$ .

При промежуточных значениях  $E^0$  катиона происходит восстановление и воды и ионов металла;

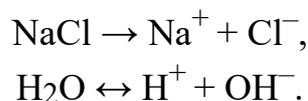
2) на аноде в первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их  $E^0$ , не превышающих  $+1,5$  В.

Кислородсодержащие анионы, характеризующиеся слишком высокими для восстановителей значениями  $E^0$ , в водных растворах не окисляются; вместо них на аноде окисляется вода с выделением кислорода и накоплением в растворе ионов водорода. В щелочных растворах на аноде окисляются ионы  $\text{OH}^-$ , как и в расплаве  $\text{NaOH}$ .

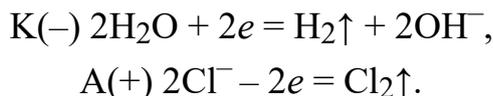
Рассмотрим электролиз растворов хлорида и сульфата натрия.

Электролиз раствора хлорида натрия NaCl

1. Ионный состав электролита:



2. Электродные процессы:

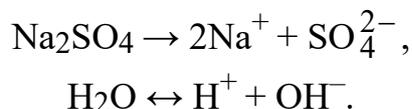


3. Полное уравнение электролиза:

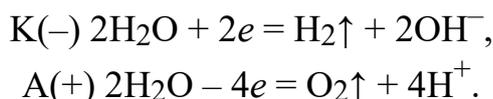


Электролиз раствора сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

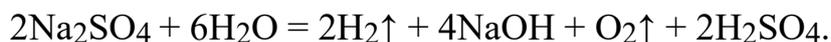
1. Ионный состав электролита:



2. Электродные процессы:



3. Полное уравнение электролиза:



Если электроды изготовлены из металла, способного окисляться при том напряжении, при котором проводят электролиз, ионы из раствора на аноде окисляются. Источник тока получает электроны от атомов металла, из которых состоит анод. В результате атомы металла, теряя электроны, из анода переходят в виде ионов в раствор: анод растворяется. Ионы металла, перешедшие в раствор, притягиваются к катоду и восстанавливаются на нем. На катоде происходит отложение металла принесенного с анода. Подобная

разновидность электролиза называется электролизом с растворимым анодом. Электролиз с растворимым анодом широко применяется в технике; это электролитическая очистка металлов от примесей, т.е. электрорафинирование металлов, а также гальваностегия и гальванопластика, являющиеся разновидностями гальванотехники.

С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен в 30-х годах XIX века М. Фарадеем, установившим следующие законы электролиза.

1. Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества.

2. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484, или округленно 96500 Кл (А·с). эта величина называется постоянной Фарадея  $F$ .

Первый и второй законы электролиза вместе описываются следующим выражением:

$$m_B = \frac{M_{\text{Э(В)}} \cdot I \cdot \tau}{F},$$

где  $m_B$  – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г.;  $M_{\text{Э(В)}}$  – масса моля эквивалентов, г/моль;  $I$  – ток, А;  $\tau$  – продолжительность электролиза, с;  $F$  – число Фарадея 96500 Кл/моль.

Законы электролиза относятся к электролизу растворов, расплавов и твердых электролитов с чисто ионной проводимостью.

При электролизе доля общего количества электричества (в процентах), которая расходуется на выделение одного из веществ, называется выходом по току этого вещества:

$$B_j = \frac{Q_j}{Q} 100,$$

где  $B_j$  – выход по току  $j$ -го вещества,  $Q_j$  – количество электричества, израсходованное на превращение  $j$ -го вещества;  $Q$  – общее количество электричества, прошедшее через электрод.

Итак, под действием электрического тока на электродах происходят процессы, называемые электролизом. Последовательность электродных процессов при электролизе растворов определяется значениями потенциалов этих процессов и поляризацией при их протекании.

Минимальное напряжение электрического тока, приложенное к электродам электролизера, называется его потенциалом разложения. Однако на практике, чтобы начался электролиз, к электродам приходится прикладывать напряжение, заметно превышающее потенциал разложения вещества.

Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения называется электрохимической поляризацией или просто поляризацией.

Поляризацию можно осуществить включением электрода в цепь постоянного тока. Для этого необходимо составить электролитическую ячейку из электролита и двух электродов – изучаемого и вспомогательного. Включая ее в цепь постоянного тока, можно сделать изучаемый электрод катодом или анодом. Такой способ поляризации называется поляризацией от внешнего источника электрической энергии. Поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, поэтому различают катодную и анодную поляризации  $\Delta E_k$  и  $\Delta E_a$ . Изменение потенциала при прохождении тока также называется перенапряжением. Этот термин обычно употребляют, когда известна причина изменения потенциала. Его также относят к некоторым конкретным процессам, например, к катодному восстановлению водорода (водородное перенапряжение). Возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии: а) подвод реагентов к электроду; б) собственно электрохимическая реакция; в) отвод продуктов реакции от электрода. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется концентрационной поляризацией. Изменение потенциала, обусловленное замедленностью собственно электрохимических стадий реакций, называется электрохимической поляризацией (перенапряжением). В зависимости от типа замедленной стадии поляризация может быть снижена перемешиванием раствора, применением катализаторов, увеличением температуры, концентрации реагентов, площади поверхности электродов.

### **Задания для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями по теме «Электролиз» и проработать соответствующие разделы учебников [1, 2].

2. Ознакомиться с порядком выполнения лабораторной работы.

3. Подготовить ответы на следующие вопросы:

3.1. Что называют электролизом? При каких условиях возможен электролиз?

3.2. Какова последовательность электродных процессов на катоде электролизера?

3.3. Какова последовательность электродных процессов на аноде электролизера?

### **Оборудование и реактивы**

Оборудование: устройство выпрямительное ВСА-5К-У3 (источник постоянного тока), электрохимическая установка для изучения электролиза (электролизер): U-образный сосуд, нерастворимые угольные электроды. Реактивы: растворы солей сульфата меди, сульфата натрия, иодида калия, фенолфталеина, лакмуса, крахмала.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

– познакомиться с описанием и применением выпрямительного устройства ВСА-5К-У3;

– провести эксперимент в соответствии с его описанием и соблюдением техники безопасности.

– составить схемы электролиза растворов солей с указанием продуктов электролиза и объяснением электродных процессов.

### **Методика и порядок выполнения работы**

1. Познакомьтесь с описанием устройства выпрямительного ВСА-5К-У3.

**Назначение выпрямителя.** Выпрямитель используется в качестве источника постоянного (выпрямленного) тока.

**Устройство выпрямителя.** Несущей конструкцией выпрямителя служит шасси, на котором смонтированы регулируемый трансформатор, кремниевые диоды, предохранитель в цепи переменного (входной) и в цепи постоянного подключения тока (выходной), клемма « $\approx 220$ » для подключения напряжения питания и клемма «+» «-» для подключения нагрузки, совме-

щенный переключатель для включения напряжения питания и переключения ступеней.

Для доступа к присоединительным клеммам и предохранителям в кожухе имеются закрывающиеся люки.

К шасси крепится передняя панель, на которой размещены амперметр и вольтметр в выходной цепи, и световой индикатор, сигнализирующий о включенном состоянии выпрямителя.

**Принцип работы выпрямителя.** Выпрямитель обеспечивает плавную регулировку выпрямленного напряжения. Включение напряжения питания и переключения ступеней производится совмещенным переключателем, а регулирование напряжения в пределах каждой ступени осуществляется вращением ручки регулятора напряжения.

**Указание мер безопасности.** Не допускается эксплуатация выпрямителя при токе нагрузки выше 12 А. Запрещается снимать кожух, открывать люки при включенном состоянии в сеть выпрямителя. Перед вводом в эксплуатацию выпрямитель обязательно заземлить.

2. Проведите опыты по электролизу водных растворов солей (опыт №1, опыт №2, опыт №3).

### **Опыт №1. Электролиз раствора сульфата меди**

В электролизер налейте 0,5 М раствор сульфата меди. Опустите в оба колена электролизера угольные электроды, присоедините их к источнику постоянного тока и пропускайте ток в течение 5–10 мин. К раствору на анодном участке добавьте раствор лакмуса. Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах. Промойте электроды и электролизер дистиллированной водой.

### **Опыт №2. Электролиз раствора сульфата натрия**

В электролизер налейте 0,5 М раствор сульфата натрия, прибавьте в оба колена сосуда 3–4 капли раствора лакмуса и пропускайте ток в течение 5–10 мин. Как изменится окраска раствора на катодном и анодном участках? Какие газы выделяются на электродах? Напишите уравнения электродных процессов.

### Опыт №3. Электролиз раствора иодида калия

В электролизер налейте 0,5 М раствор иодида калия, прибавьте в оба колена сосуда по 3–4 капли раствора фенолфталеина. Пропускайте ток в течение 5–10 мин. Наблюдайте выделение пузырьков газа и окрашивание раствора у катода. К раствору в анодной части прибавьте 2 капли раствора крахмала. Отметьте наблюдения. Составьте уравнения химических реакций, протекающих на электродах.

#### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткое теоретическое введение;
- г) порядок выполнения работы;
- д) схемы электролиза растворов иодида калия, сульфата меди, сульфата натрия;
- е) выводы.

#### Контрольные вопросы и задачи

1. Какие электроды при электролизе называются катодом и анодом? Какие процессы протекают на этих электродах при электролизе?
2. Чем отличается электролиз водных растворов электролитов от электролиза их расплавов?
3. Напишите уравнения электродных процессов при электролизе разбавленных растворов: а) хлорида магния; б) сульфата магния; в) нитрата калия на угольных электродах.
4. Составьте схемы электролиза водного раствора хлорида цинка если: а) анод цинковый; б) анод угольный.
5. Почему для электролиза не применяется переменный ток?
6. При электролизе, каких водных растворов ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) происходит разложение воды?
7. Приведите обобщенную формулировку законов Фарадея для процесса электролиза и его математическое выражение.

## Лабораторная работа №16

### Коррозия металлов

#### Цель работы

Изучение электрохимического процесса – коррозии металла, видов коррозии, экспериментальное исследование условий возникновения коррозионных микроэлементов, влияния различных факторов на скорость электрохимической коррозии металлов; ознакомление с наиболее важными методами защиты металлов от коррозии.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Коррозией называется самопроизвольный электрохимический процесс разрушения металлов и сплавов в результате их окисления под действием окружающей среды. По механизму процессов коррозию подразделяют на химическую, электрохимическую, электрокоррозию, биокоррозию

Значительно чаще встречается электрохимическая коррозия, которая протекает в среде электролитов или влажных газах. В аэрируемых растворах и во влажной атмосфере присутствуют два возможных окислителя: ионы водорода и кислород. Окислительно-восстановительный потенциал кислорода в кислой, нейтральной, щелочной средах больше соответствующего потенциала иона водорода. Поэтому в первую очередь роль деполяризатора при коррозии выполняет кислород. Однако в кислых растворах из-за высокой скорости коррозии и малой растворимости кислорода в растворах роль деполяризатора выполняют ионы водорода.

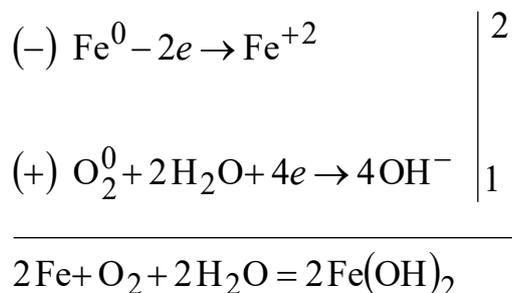
Растворенный кислород и ионы водорода – важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию. Так как окислители снимают избыточный отрицательный заряд с поверхности катода, уменьшая его деполяризацию, их называют в этом процессе деполяризаторами (табл. 23).

Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением кислорода (коррозией с кислородной деполяризацией). Коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с выделением водорода (коррозией с водородной деполяризацией).

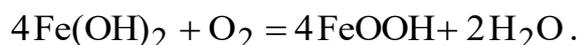
## Восстановление деполяризатора при коррозии

Деполяризатор; редокс-потенциал	Среда		
	Кислая pH<7	Нейтральная pH=7	Щелочная pH>7
H <sup>+</sup> $E_{H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$	При $E_{2H^+/H_2} > E_{Me^{n+}/Me}$		
	$2H^+ + 2e = H_2$		$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$
O <sub>2</sub> $E_{O_2+4H^+/2H_2O} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$	При $E_{O_2+4H^+/H_2O} > E_{Me^{n+}/Me} > E_{2H^+/H_2}$		
	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$		$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$

Наиболее распространена атмосферная коррозия металлов. Например, при конденсации влаги на поверхности железа возникает гальванический элемент: (-) Fe | H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> | Примесь (+). Железо является анодом, а примесь – катодом. При работе такого гальванического элемента железо окисляется и разрушается, а кислород, имеющийся в растворе, восстанавливается на поверхности катодных участков металла:



Ионы Fe<sup>2+</sup> соединяются с ионами OH<sup>-</sup>, образуя малорастворимый дигидроксид железа Fe(OH)<sub>2</sub>, который окисляется кислородом воздуха до оксидгидроксида:



Если процесс коррозии протекает в кислой среде, то роль окислителя при  $E_{2H^+/H_2} > E_{Me^{n+}/Me}$  выполняют ионы водорода:  $2H^+ + 2e = H_2$ .

Таким образом, электрохимическая коррозия протекает через сопряженные процессы анодного растворения металла и катодного восстановления окислителя, обычно молекул кислорода или ионов водорода. Возможность протекания при коррозии того или иного катодного процесса определяется его потенциалом.

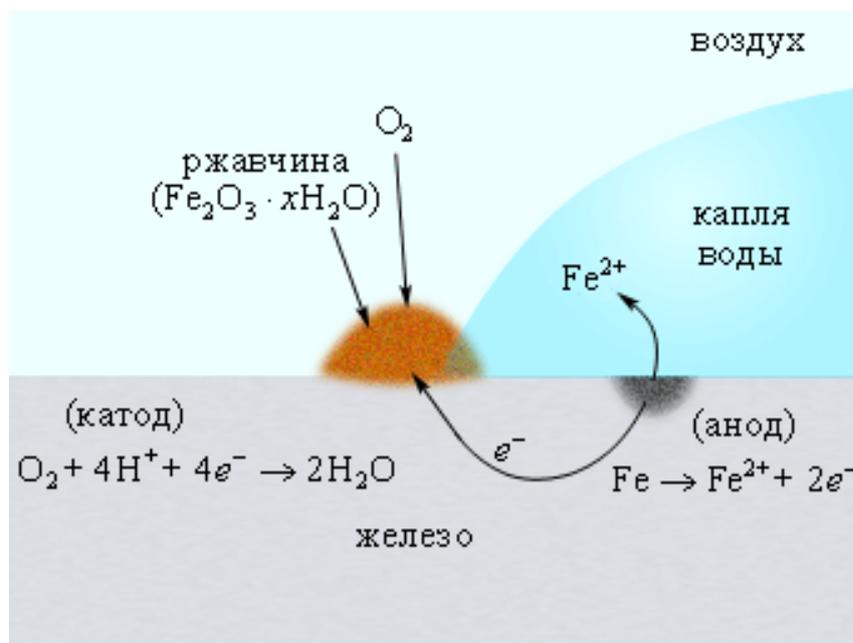


Рис. 17. Схема коррозионных процессов железа с кислородной деполяризацией

Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода, то коррозия металла невозможна. Это металлы высокой стабильности: Hg, Pd, Ir, Pt, устойчивы во влажной атмосфере в нейтральной среде. Металлом полной стабильности является золото, оно не может корродировать во всей области pH.

Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее потенциала кислородного электрода, то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода. Это металлы промежуточной термодинамической стабильности: Bi, Sb, Re, Tc, Cu, Ag, Rh, устойчивы в любых кислых и нейтральных средах в отсутствие кислорода.

Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна как коррозия как с поглощением кислорода, так и с выделением водорода. Это группа металлов повышенной термодинамической нестабильности: Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Эти металлы могут корродировать даже в нейтральных средах. Металлы термоди-

намически нестабильные имеют значения стандартных электродных потенциалов больше чем металлы предшествующей группы, но меньше нуля: Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Pb, W, поэтому окисляться водой ( $\text{pH} = 7$ ) они не могут, но будут неустойчивыми в кислых средах и в любых средах в присутствии кислорода

Методы защиты металлов от коррозии разделяют на группы: а) защитные покрытия; б) изменение состава металла или среды; в) электрохимические методы; г) рациональное конструирование изделий.

Метод защитных покрытий заключается в изоляции защищаемого металла от окислителя. Материалы, используемые для защитных покрытий разнообразны: лаки, краски, смазки и т.д.

Продукты коррозии, образующиеся на поверхности металла в виде плотной пленки, также могут играть роль покрытия. Например, такие металлы, как алюминий, хром, бериллий, несмотря на их весьма отрицательные электродные потенциалы, корродируют очень медленно, так как надежно защищены плотными оксидными пленками.

Распространены металлические покрытия. Покрытие более активным металлом, обладающим меньшим потенциалом, чем защищаемый, называется анодным. Например анодным является покрытие железа ( $-0,44 \text{ В}$ ) цинком ( $-0,76 \text{ В}$ ) (рис. 18). При нарушении целостности покрытия возникает гальванический элемент, при работе которого корродирует анодное цинковое покрытие а на катоде – железе – протекает восстановление окислителя. Железо останется защищенным до тех пор, пока не будет разрушен весь цинковый слой.

Покрытие менее активным металлом, имеющим больший потенциал, чем защищаемый, называется катодным. Например, катодным является покрытие железа оловом ( $-0,14 \text{ В}$ ) (рис. 19) В месте нарушения целостности протекает коррозия защищаемого металла, железа, так как возникает гальванический элемент, где железо является анодом, а покрытие катодом. Поэтому при нанесении катодных покрытий особое внимание должно быть уделено их качеству.

К электрохимическим методам относится протекторная и катодная защита. Метод протекторной защиты заключается в том, что к защищаемой металлической конструкции в некоторых местах присоединяют протекторы – пластины из более активного металла. В среде электролита образуются гальванические пары, где протектором является анод, а защищаемая металлическая конструкция – катодом. В результате работы гальванического элемента протектор разрушается, а защищаемая конструкция предохраняется от коррозии. Наиболее часто этот метод применяется для защиты от коррозии под-

водных частей судов, ворот шлюзов, лопастей турбин. В качестве материалов протектора для стальных конструкций чаще всего применяется цинк или сплавы магния (рис. 20).

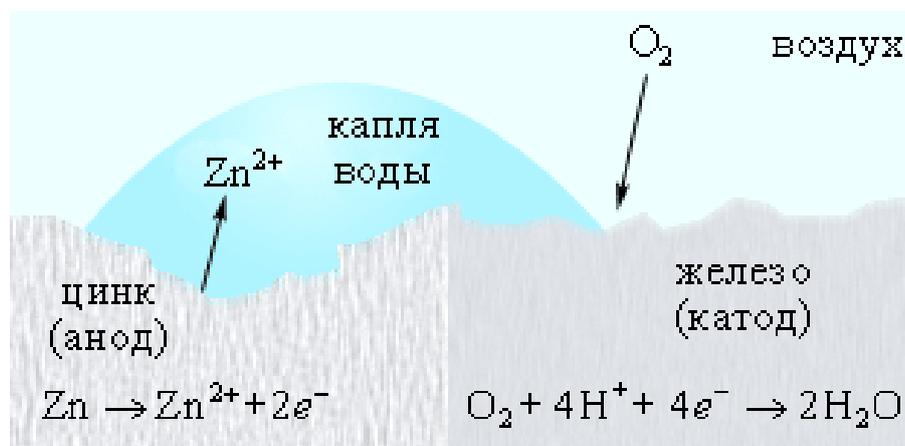


Рис. 18. Схема коррозионных процессов при нарушении катодного покрытия железа

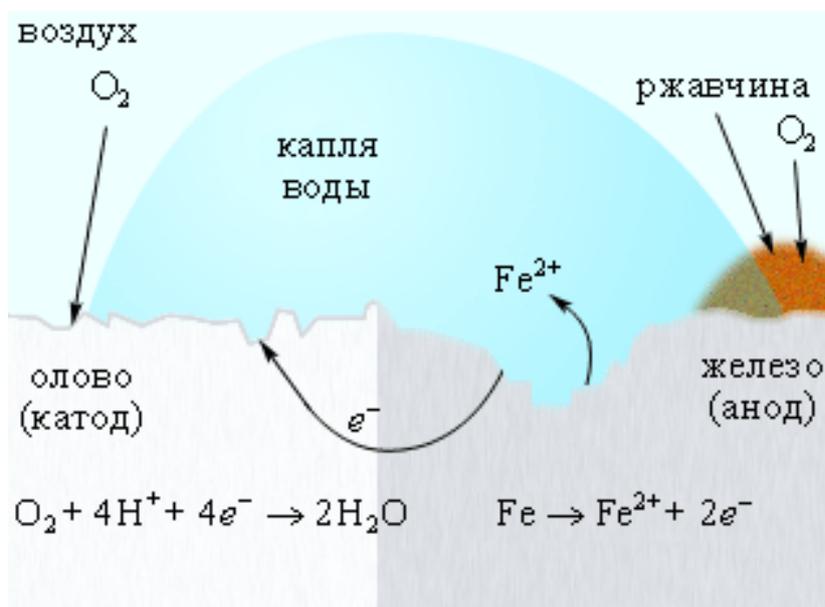


Рис. 19. Схема коррозионных процессов при нарушении катодного покрытия железа

Сущность катодной защиты состоит в том, что защищаемое сооружение присоединяют к катоду внешнего источника постоянного тока, а к его аноду – дополнительную конструкцию из металлического лома. При достаточной разности потенциалов начинается электролиз, при котором материал дополнительной конструкции окисляется, а на защищаемом сооружении вос-

становливается окислителем. Чаще всего этот метод используется для защиты протяженных сооружений, расположенных во влажном грунте или растворе: подземных и морских трубопроводов, кабелей, коммуникаций химических заводов.

Рациональное конструирование изделий должно исключать наличие особо опасных, с точки зрения коррозии участков в изделиях или конструкциях (сварных швов, узких щелей, контактов разнородных по электродным потенциалам металлов), а также предусматривать специальную защиту металла этих участков от коррозии.

Таким образом, к настоящему времени благодаря изучению механизма коррозии разработаны разнообразные методы защиты от коррозии, выбор которых определяется природой защищаемого металла, параметрами коррозионной среды и экономическими соображениями.

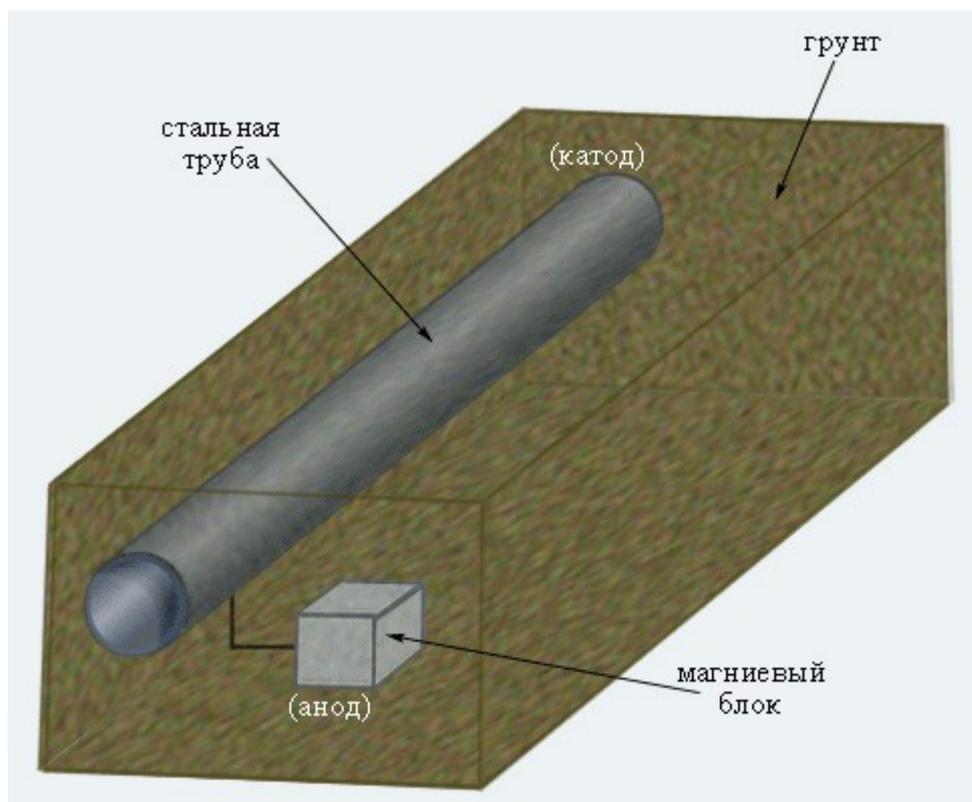


Рис. 20. Протекторная защита стальной трубы

### Задания для домашней подготовки

Каждый студент должен:

1. Проработать соответствующие разделы учебной литературы [1, 2].
2. Изучить порядок выполнения лабораторной работы.
3. Подготовить ответы на вопросы:

3.1. Что называют коррозией металлов? Назовите основные признаки коррозии.

3.2. В чем отличие электрохимической коррозии от химической?

3.3. Каковы причины возникновения коррозионных микрогальванических элементов?

3.4. Что такое протекторы, ингибиторы коррозии?

### **Оборудование и реактивы**

При выполнении опытов необходимо следующее оборудование: пробирки, химические стаканы на 250 мл (2 шт.); источник постоянного тока устройство выпрямительное ВСА-5К-УЗ. В работе используются растворы серной, соляной кислот (2 н.), гидроксида натрия (2 н.), красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ , сульфата меди, хлорида натрия (0,5 н.); кусочек цинка, железная скрепка, железная скрепка, надетая на кусочек меди, кусочек цинка со скрепленной железной скрепкой, оцинкованное железо, луженное железо, железный и угольный стержни.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- выполнить эксперимент по изучению контактной коррозии металлов и по исследованию методов защиты металлов;
- по данным опыта определить влияние природы контактирующих металлов на скорость коррозии железа, цинка;
- привести схемы изученных коррозионных элементов, указать продукты коррозии;
- подготовить отчет по работе.

### **Методика и порядок выполнения работы**

#### **Опыт №1. Контактная коррозия цинка**

В две пробирки налейте по четверти 2 н. раствора серной кислоты, в одну пробирку добавьте немного раствора сульфата меди и в каждую положите чистый кусочек цинка (новый). Через несколько минут сравните интенсивность выделения водорода. Напишите уравнения реакции. Объясните наблюдаемое.

## **Опыт №2. Контактная коррозия железа. Протекторная защита металлов**

В пробирку налейте половину объема воды (дист.), 1–2 мл 2 н. раствора соляной кислоты и 2–4 капли раствора красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Раствор перемешайте и разделите на три пробирки. Одновременно положите в первую железную скрепку; во вторую – железную скрепку, надетую на кусочек меди; в третью – кусочек цинка со скрепленной скрепкой. Отметьте изменение цвета раствора и интенсивность выделения пузырьков газа. При оформлении результатов опыта запишите уравнения анодной, катодной и суммарной реакций, приведите схемы коррозионных микроэлементов. Укажите металл, который мог бы использоваться в качестве протекторной защиты для железа. Что такое протектор?

## **Опыт №3. Анодные и катодные защитные покрытия**

В две пробирки налейте половину объема дистиллированной воды, 1–2 мл 2 н. раствора серной кислоты и по 2–4 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую – луженого железа. Через 5 мин отметьте изменение цвета раствора в пробирка. Объясните наблюдения, запишите уравнения анодных и катодных процессов. Представьте схемы работы коррозионных элементов. Укажите, какое из изученных покрытий было анодным и какое – катодным.

Вылейте растворы из пробирок; полоски оцинкованного и луженого железа хорошо промойте под краном проточной водой и проделайте опыт с раствором щелочи: в две пробирки налейте половину объема дистиллированной воды, 1–2 мл 2 н. раствора гидроксида натрия и по 2–4 капли раствора  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; в одну пробирку поместите полоску оцинкованного, а в другую – луженого железа. Наблюдения запишите и объясните также, как в случае с кислым раствором.

## **Опыт №4. Катодная защита металла**

В два стеклянных стакана на 250 мл налейте половину объема 0,5 н. раствора хлорида натрия и добавьте по 3–5 капель  $K_3[Fe(CN)_6]$ . В один стакан поместите зачищенный и промытый железный стержень, в другой угольный стержень. Железный электрод соедините с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, а угольный с положительным. Объясните результаты наблюдений. Запишите уравнения анодного и катодного процессов, протекающих в первом и втором случаях.

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткие сведения по теоретическим положениям работы;
- г) порядок выполнения работы;
- д) схемы коррозии железа, цинка с водородной деполяризацией, схемы работы коррозионных элементов при нарушении катодных и анодных покрытий;
- е) схему коррозии железа с кислородной деполяризацией;
- ж) выводы.

### Контрольные вопросы

1. В чем сущность электрохимической коррозии металлов?
2. Опишите процессы водородной и кислородной деполяризации при электрохимической коррозии металлов.
3. На какие группы подразделяются металлы по их устойчивости к коррозии?
4. Составить схемы коррозионного гальванического элемента, образованного железом в контакте с медью: а) в кислой среде; б) во влажной атмосфере; в) в растворе соли меди. Напишите уравнения реакций, протекающих на катодном и анодном участках элемента.
5. Какие существуют методы защиты от коррозии? В чем сущность каждого метода?
6. Объясните сущность процессов коррозии железа, покрытого цинком, и железа покрытого оловом. Напишите соответствующие уравнения реакций.
7. Составьте схемы двух коррозионных гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, в другом – анодом. Приведите примеры и объясните сущность анодной и катодной защиты металлов от коррозии.

## Лабораторная работа №17

### Титрование раствора щелочи раствором кислоты

#### Цель работы

Ознакомление с процессом титрования, овладение навыками титрования, умением фиксировать момент окончания реакции, определение концентрации щелочи кислотно-основным титриметрическим методом.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Титриметрический метод анализа основан на измерении количества реактива, расходуемого на реакцию с определяемым веществом. Наиболее распространенным в практике способом измерения количества реактива является измерение объема раствора точно известной концентрации, израсходованного на реакцию. Наряду с изменением объемов широко используются другие методы (взвешивание, электрохимическое превращение и др.)

Стандартный раствор (титрант) – раствор, применяемый для титрования, концентрация которого известна с высокой точностью. Точность, с которой известна его концентрация, ограничивает точность титриметрического определения в целом.

Титрование проводят, постепенно (по каплям) добавляя титрант, пока реакция с определяемым веществом не закончится. Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества (момент окончания реакции) называется точкой эквивалентности. Для ее определения наблюдают за изменением физического свойства, связанного с эквивалентностью. Это изменение становится заметно лишь в конечной точке титрования, для установления которой чаще всего применяют индикаторы – химические вещества, изменяющие окраску или образующие осадок при изменении концентрации того или иного компонента в растворе. В физико-химических методах анализа конечную точку титрования определяют по резкому изменению измеряемого физического параметра – рН, потенциала, электрической проводимости и т.д.

В титриметрии различают прямое, обратное и косвенное титрование (титрование по заместителю). В методах прямого титрования определяемый

компонент непосредственно реагирует с титрантом. Например, титрование кислот основаниями и наоборот.

Если реакция между компонентом и титрантом идет недостаточно быстро, применяют метод обратного титрования, где используют два рабочих раствора (титранта): основной и вспомогательный. При этом к анализируемому веществу добавляют известное количество вспомогательного реагента, а затем избыток этого вещества, не вступившего в реакцию, оттитровывают соответствующим основным стандартным раствором.

В методах косвенного титрования оттитровывают основным рабочим раствором продукт реакции определяемого компонента с избытком вспомогательного реагента.

В титриметрическом анализе используются химические реакции, удовлетворяющие следующим основным требованиям: 1) константа равновесия этих реакций должна быть достаточно велика, чтобы при добавлении эквивалентного количества титранта содержание исходных веществ в растворе не превышало 0,1% от их начальной концентрации; 2) реакция должна протекать с большой скоростью; 3) реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций; 4) должен существовать способ определения окончания реакции.

В титриметрическом методе используется все типы химических реакций: кислотно-основное взаимодействие, реакции окисления и восстановления, реакции осаждения и комплексообразования.

Для фиксирования точки эквивалентности (момента окончания реакции) применяют индикаторы. В таблице 24 приведены кислотно-основные индикаторы и их окраска в растворах щелочей и кислот.

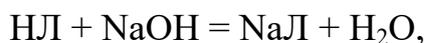
Таблица 24

## Окраска индикаторов в растворах щелочей и кислот

Цвет индикатора в растворах:			
Название индикатора:	в кислых	в нейтральных	в щелочных
Лакмус	красный	фиолетовый	синий
Фенолфталеин	бесцветный	бледно-розовый	малиновый
Метилоранж	красный	оранжевый	желтый

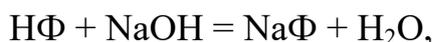
Индикаторы можно условно считать слабыми кислотами, соли которых в растворе имеют иную окраску. Например, запишем формулу лакмуса в виде «кислоты» НЛ (здесь Н – атом водорода, а Л – часть молекулы лакмуса,

имеющей сложное строение). В растворах изменение окраски лакмуса происходит в результате реакции нейтрализации:



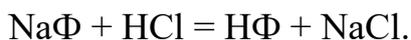
молекулы НЛ окрашивают раствор в красный цвет, молекулы NaЛ окрашивают раствор в синий цвет.

А вот как изменяет окраску растворов индикатор фенолфталеин НФ:



молекулы НФ бесцветны, молекулы NaФ окрашивают раствор в малиновый цвет.

Если после появления малиновой окраски в щелочной раствор фенолфталеина добавить избыток какой-нибудь кислоты, то произойдет обратная реакция и раствор вновь станет бесцветным:



Однако сначала должна пройти реакция кислоты HCl со щелочью NaOH, добавленной ранее в раствор. До тех пор, пока не прореагирует весь избыток щелочи (сильного основания), кислота не реагирует с индикатором и раствор остается малиновым (т.е. щелочным). Изменение окраски происходит резко – как только в растворе не останется NaOH.

Титрование проводится с помощью бюретки – трубки с краником, на которую нанесены деления с точностью до 1/10 мл. В бюретку наливают раствор кислоты или щелочи точно известной концентрации. Например, имеется раствор NaOH неизвестной концентрации. Строго отмеренный объем этого раствора наливают в колбу или стакан и по каплям добавляют к нему из бюретки раствор кислоты, концентрация которого известна. С помощью бюретки точно измеряется объем кислоты, необходимый для полной нейтрализации раствора щелочи неизвестной концентрации.

Расчет результатов титриметрического анализа основан на правиле эквивалентов, в соответствии с которым вещества реагируют в объемах обратно пропорциональных молярным концентрациям эквивалентов:

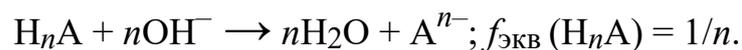
$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2,$$

где  $N_1$  и  $N_2$  концентрации реагирующих веществ (моль/л), а  $V_1$  и  $V_2$  их объемы (л). Важное значение при расчетах титриметрическом анализе имеют следующие понятия: эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента, нормальный раствор.

Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции – одному электрону. При использовании этого термина всегда необходимо указывать, к какой конкретно реакции он относится. Единицей количества эквивалента является моль.

Фактор эквивалентности ( $f_{\text{ЭКВ}}$ ) – число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Для кислотно-основной реакции, например, реакции нейтрализации:



Для окислительно-восстановительной реакции:



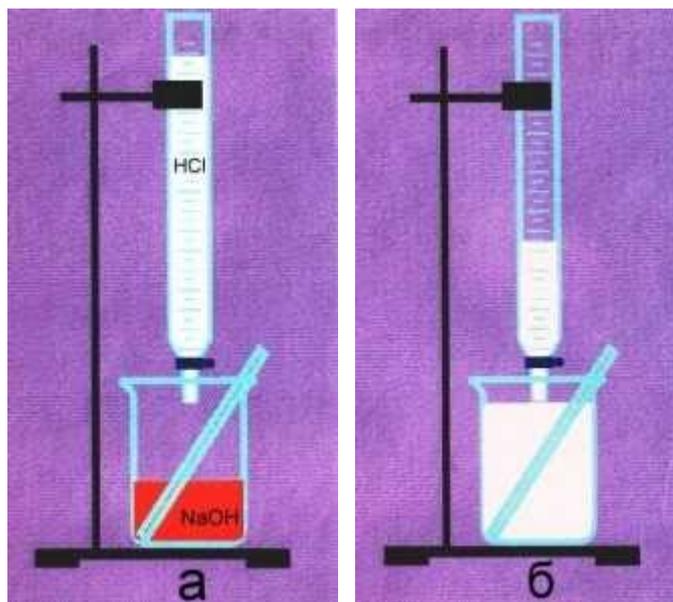
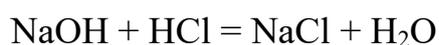


Рис. 21. Титрование

Рассмотрим конкретный пример (рис. 21). Пусть имеется раствор NaOH неизвестной концентрации. 10,0 мл этого раствора поместили в колбу и добавили 1 каплю слабого раствора фенолфталеина. Раствор окрасился в малиновый цвет (рис. 21 а). Малиновый раствор титровали из бюретки с помощью 0,1 н. раствора соляной кислоты HCl. Окраска раствора исчезла (рис. 21 б), когда из бюретки вылилось 16,4 мл кислоты. Какова молярная концентрация раствора NaOH?

Напишем уравнение реакции нейтрализации:



$$\begin{array}{ll} N_1 \text{ моль/л} & N_2 = 0,1 \\ & \text{моль/л} \\ V_1 = 10,0 \text{ мл} & V_2 = 16,4 \text{ мл} \end{array}$$

$$N_{\text{NaOH}} \cdot 10,0 \text{ мл} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 16,4 \text{ мл},$$

Отсюда:  $N_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 16,4 / 10,0 = 0,164$  моль/л.

Концентрация исследуемого раствора NaOH составляет 0,164 моль/л.

Титриметрические методы широко используются для химической идентификации продуктов коррозии, при химическом контроле за показателями качества теплоносителя в энергетике. Преимуществами титриметрических методов анализа является быстрота определения и простота используе-

мого оборудования, что особенно удобно при проведении серийных анализов. Титрование – распространенная процедура в химической лаборатории.

### **Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями теме «Титриметрический метод анализа. Кислотно-основное титрование» и рекомендуемой литературой [1, 2].

2. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.

3. Подготовить ответы на вопросы:

3.1. На чем основана методика определений в титриметрическом анализе? Назовите необходимые условия проведения титрования.

3.2. Что такое стандартный раствор – титрант? Какие требования предъявляются к титрантам?

### **Оборудование и реактивы**

В работе используются растворы соляной кислоты 0,10 н. и щелочи неизвестной концентрации, кислотно-основной индикатор фенолфталеин. Для выполнения работы потребуются бюретка на 25 мл, пипетка на 10 мл, химический стакан, штатив, три конические колбы для титрования.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

– подготовить мерную химическую посуду (бюретку, пипетку) к работе;

– провести титрование раствора щелочи раствором кислоты;

– рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора щелочи.

### **Методика выполнения работы**

1. Отберите пипеткой на 10 мл приготовленные раствор щелочи неизвестной концентрации в коническую колбу и добавьте 1–2 капли индикатора фенолфталеина.

2. В бюретку налейте раствор соляной кислоты известной концентрации и приведите бюретку в рабочее положение.

3. Оттитруйте отобранный раствор щелочи раствором кислоты HCl. Конец титрования определяют по исчезновению окраски фенолфталеина.

4. Титрование проведите не менее двух раз. Если результаты титрования одинаковы или отличаются не более чем на 0,1 мл, закончите титрование. Если результаты отличаются, титрование повторите.

Результаты титрования сведите в табл. 25.

Таблица 25

Номер колбы	Объем пипетки	$c_{\text{HCl}}$ , моль/л	$V_{\text{HCl}}$ , мл		
			1	2	среднее

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- название выполняемой работы, цель;
- перечисление оборудования и реактивов;
- краткую методику выполнения опыта;
- расчет молярной концентрации эквивалента раствора щелочи;
- выводы.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое точка эквивалентности? Приведите методы установления точки эквивалентности.

2. Является молярная масса эквивалентов постоянной величиной? От чего зависит ее значение?

3. В чем заключается сущность прямого, обратного и косвенного титрования?

4. Какой объем раствора NaOH концентрации 0,1 моль/л потребуется для нейтрализации 20,0 мл раствора HCl концентрации 0,5 моль/л ?

5. Для титрования приготовили раствор, в литре которого растворено 40 г NaOH. На титрование 10,0 мл раствора HBr неизвестной концентрации потребовалось 1,6 мл приготовленного раствора щелочи. Какова молярная концентрация раствора HBr?

6. Для определения концентрации раствора HCl взяли 2,0 мл этого раствора и титровали его стандартным 0,5М раствором KOH. На титрование из-

расходовалось 11,2 мл стандартного раствора. Какова концентрация раствора HCl?

7. Предельно допустимая концентрация (ПДК) газообразного HCl в воздухе для человека составляет  $5 \text{ мг/м}^3$ . В цехе завода по производству хлороводорода пропустили  $100 \text{ м}^3$  воздуха через 10 л воды. Из полученного раствора отобрали 10 и титровали стандартным 0,01 М раствором КОН. На титрование израсходовалось точно 1,15 мл стандартного раствора КОН. Сколько мг газообразного HCl приходится на  $1 \text{ м}^3$  воздуха в цехе?

## Лабораторная работа №18

### Реакции обнаружения некоторых неорганических ионов

#### Цель работы

Проведение химических реакций, имеющих значение для аналитической химии, освоение основных приемов проведения качественного анализа.

*Продолжительность лабораторного занятия – 2 ч.*

#### Теоретические положения

Аналитическая химия – наука о методах определения состава вещества.

Качественный анализ можно проводить химическими, физико-химическими и физическими методами.

Химический метод качественного анализа основан на применении аналитических реакций. Аналитические реакции позволяют обнаружить тот или иной ион по видимым внешним эффектам (выпадение осадка, изменение окраски раствора, выделение газа и т.д.)

Химический метод анализа ведут либо после предварительного растворения анализируемого вещества «мокрым» путем, либо без растворения анализируемого вещества – «сухим» путем.

Для проведения анализа «мокрым» путем анализируемое вещество обязательно должно быть переведено в раствор. Важными характеристиками аналитической реакции являются ее чувствительность и избирательность (селективность). Количественно чувствительность обычно характеризуется пределом обнаружения – наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено с помощью данной реакции; чем ниже предел обнаружения – тем чувствительнее реакция. В настоящее время в качественном анализе используются реакции, позволяющие обнаружить до  $10^{-8}$  г/см<sup>3</sup> определяемого иона.

Селективность реакции зависит от условий проведения реакций. Например, реакция обнаружения никеля с демитилглиоксисмом, идущая с образованием ало-красного осадка, селективна на никель, но только в отсутствие иона  $\text{Fe}^{2+}$  и при pH = 5–10. Большинство аналитических реакций занимает промежуточное положение, как говорят, отличаются большей или меньшей селективностью. Реакции, обладающие наиболее высокой селективностью, называют специфическими. Известным примером специфической

реакции может служить йод-крахмальная реакция. Специфические реакции очень важны для анализа, но число их пока не велико.

Реакция, при которой реактив (реагент) реагирует с несколькими ионами, вызывая один и тот же видимый эффект называют общими реакциями. Например, общей реакцией для ионов  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  является их взаимодействие с  $SO_4^{2-}$  – ионами, с которыми они образуют белые кристаллические осадки  $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$  и  $SrSO_4$ .

Существуют следующие способы выполнения качественных реакций: пробирочный метод, капельный анализ, микрокристаллоскопические реакции.

Пробирочный метод состоит в том, что реактивы смешивают в специальных (центрифужных) пробирках.

Микрокристаллоскопические реакции позволяют обнаружить ионы, которые при взаимодействии с соответствующими реактивами образуют соединения, имеющие характерную форму и окраску кристаллов. Изучение полученных кристаллов проводят с помощью микроскопа. Для этого каплю анализируемого вещества помещают на предметное стекло, рядом наносят каплю реактива, соединяют обе капли стеклянной палочкой, затем рассматривают под микроскопом образовавшиеся в месте соприкосновения капель кристаллы.

Одним из главных достоинств капельного анализа, который проводят на фильтровальной бумаге, является низкий предел обнаружения, основанный на капиллярных и адсорбционных явлениях, происходящих на волокнах фильтровальной бумаги. Для выполнения реакции капиллярной пипеткой отбирают объем исследуемого раствора, затем вертикально поставленный капилляр плотно прижимают к листу фильтровальной бумаги, при этом на бумаге должно получиться влажное пятно диаметром в несколько миллиметров. Соблюдая те же правила, к центру влажного пятна прикасаются другой капиллярной пипеткой с соответствующим реактивом.

Сухим путем анализ можно проводить при нагревании и без нагревания. Один из примеров сухого анализа при нагревании служит образование перлов буры.

При методе окрашивания перлов анализируемое вещество и кристаллогидрат тетрабората натрия (бура)  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  вносят в пламя горелки при помощи платиновой или нихромовой петли и сплавляют, в результате чего образуются так называемые перлы, окрашенные в характерный для данного иона цвет. Например, соли меди дают перлы синего цвета в окислительной части пламени (горячей, богатой кислородом) и перлы красно-бурого

цвета в более холодной и бедной кислородом восстановительной части пламени.

Метод окрашивания пламени основан на том, что летучие соли многих металлов при внесении их в несветящуюся часть пламени газовой горелки окрашивают пламя в различные цвета (табл. 26).

Окраска зависит от раскаленных паров свободных металлов, получающихся в результате термического разложения солей при внесении их в пламя горелки. Реакции окрашивания пламени удаются только с летучими солями (хлоридами, карбонатами, нитратами). Нелетучие соли (бораты, силикаты, фосфаты) смачивают кислотой для перевода их в летучие хлориды.

Таблица 26

## Реакции окрашивания пламени некоторыми ионами металлов

Ионы металлов	Окраска пламени
Натрия	Интенсивно-желтая
Калия	Фиолетовая
Рубидия и цезия	Розово-фиолетовая
Лития и стронция	Карминово-красная
Бария	Зеленая
Кальция	Кирпично-красная
Меди и бора	Голубая или зеленая (при большой концентрации меди)
Свинца, мышьяка и сурьмы	Бледно-голубая

Сухой путь анализа при нагревании не всегда дает надежные результаты, так как оказывают влияние различные факторы (примеси других веществ, степень нагрева и процентное содержание элемента в анализируемом веществе). Поэтому его используют для предварительного анализа или для подтверждения результатов основного анализа.

При проведении анализа сухим путем без нагревания используют метод растирания порошков (твердофазные реакции). В методе растирания, предложенном в 1898 г. Ф.М. Флавицким исследуемое твердое вещество помещают в фарфоровую ступку и растирают с примерно равным количеством твердого реагента. В результате реакции обычно образуется окрашенное вещество, по окраске которого и судят о наличии определяемого иона. Например, для открытия иона кобальта несколько кристалликов хлорида кобальта

растирают с кристаллами роданида аммония. При этом смесь синее вследствие образования комплексной соли тетрадано- (II) кобальтата аммония.

### **Задание для домашней подготовки**

Каждый студент должен:

1. Ознакомиться с теоретическими положениями теме «Химическая идентификация и анализ вещества» и рекомендуемой литературой [1, 2].
2. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.

### **Оборудование и реактивы**

В работе используются растворы солей  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KI}$ , реактив Несслера ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ), растворы кислот  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , раствор щелочи  $\text{NaOH}$ . Для выполнения работы потребуются пробирки, штатив для пробирок, пипетки.

### **Рабочее задание**

Каждый студент обязан:

- выполнить аналитические реакции и изучить условия их выполнения;
- записать в лабораторном журнале соответствующие уравнения реакций и указать аналитические эффекты.

### **Методика выполнения работы**

#### **Опыт №1. Обнаружение катионов**

1. Ион  $\text{NH}_4^+$ .

а) К 1–2 каплям раствора соли аммония добавьте 3–4 капли раствора  $\text{KOH}$ . Едкая щелочь разлагает соли аммония с выделением аммиака:



Реакция протекает при нагревании. Выделение аммиака может быть обнаружено по запаху или с помощью лакмусовой бумаги (влажная лакмусовая бумага окрашивается в синий цвет).

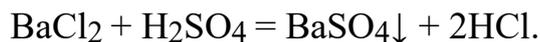
б) К раствору соли аммония прибавьте 1–2 капли реактива Несслера ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ). Образуется характерный красно-бурый осадок, растворимый в избытке солей аммония и в кислой среде:



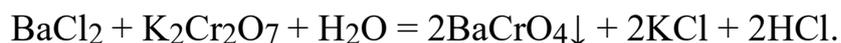
Реакция специфична, обладает высокой чувствительностью, рекомендуется для определения следовых количеств ионов аммония после отделения всех мешающих ионов и ее можно проводить капельным методом на часовом стекле.

### 2. Ион $\text{Ba}^{2+}$ .

а) К 2–3 каплям раствора соли бария прибавьте 2–3 капли раствора серной кислоты или ее соли. Образуется белый осадок, нерастворимый в кислотах:

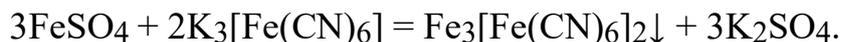


б) К 2–3 каплям раствора соли бария прибавьте 1–2 капли раствора ацетата натрия и 2–3 капли раствора дихромата калия. Образуется желтый осадок, растворимый в сильных кислотах и нерастворимый в уксусной кислоте:



### 3. Ион $\text{Fe}^{2+}$ .

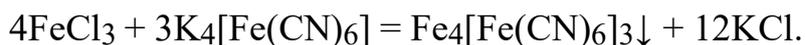
К 1–2 каплям слабокислого раствора, содержащего Fe (II), добавьте 1–2 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. Образуется темно-синий осадок «турнбулевой сини»:



Реакция очень чувствительна. Образующийся осадок практически нерастворим в кислотах.

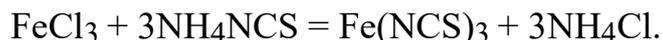
### 4. Ион $\text{Fe}^{3+}$ .

а) К 1–2 каплям раствора соли Fe (III), добавьте 1–2 капли раствора гексацианоферрата (II) калия. Образуется темно-голубой осадок «берлинской лазури»:



Реакция проводится в кислой среде (pH 1–3), так как осадок не растворяется в кислотах. Щелочи разлагают его до бурого осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

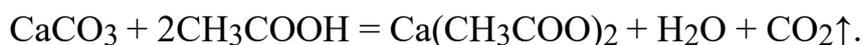
б) К капле раствора соли железа (III) прибавьте 5 капель дистиллированной воды, 3–5 капель тиоцианата аммония и 1–2 капли хлороводородной кислоты. Образуется комплексное соединение кроваво-красного цвета:



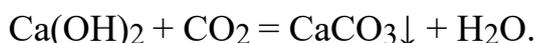
### Опыт №2. Обнаружение анионов

1. Карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Кислоты разлагают карбонаты с выделением углекислого газа:



Углекислый газ можно обнаружить по помутнению известковой воды:



2. Хлорид-ион  $\text{Cl}^-$ .

К 2–3 каплям раствора хлорида натрия прилейте каплю 2 М раствора  $\text{HNO}_3$  и 2–3 капли раствора  $\text{AgNO}_3$ . Выпадает творожистый белый осадок  $\text{AgCl}$ , нерастворимый в кислотах, но растворимый при действии веществ, способных образовывать комплексы с  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

3. Нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$ .

К 1–2 каплям раствора  $\text{KI}$  прибавьте 1 каплю 2 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1–2 капли раствора нитрита натрия. Выделившийся  $\text{I}_2$  экстрагируют несколькими каплями бензола или хлороформа. Наблюдается фиолетовая окраска слоя органического растворителя.

### Указания по оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;

- в) краткую методику выполнения опыта;
- г) таблицу 27;
- д) выводы.

Таблица 27

Обнаружи- ваемый ион	Реагент	Уравнение реакции	Аналитиче- ский эф- фект	Условия про- ведения реак- ции

### Контрольные вопросы и задачи

1. Что изучает аналитическая химия?
2. Какие реакции называются аналитическими?
3. В чем заключается мокрый путь анализа?
4. Перечислите способы проведения сухого качественного анализа.
5. Какие свойства веществ определяются при идентификации вещества?

### Библиографический список

1. Коровин, Н. В. Лабораторные работы по химии: учебное пособие для вузов / Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова; под ред. Н.В. Коровина. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 256 с.

2. Коровин, Н. В. Общая химия: лабораторный практикум [Электронный ресурс]: учебное пособие / Н.В. Коровин, В.К. Камышова, Е.Я. Удрис; под ред. Н.В. Коровина. – М.: Кнорус, 2015. – 336 с. – Режим доступа: <http://www.book.ru>, ЭБС «book.ru»

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>1. Лабораторная работа №1.</b> Техника безопасности при работе в химической лаборатории. Лабораторное оборудование и химическая посуда.....	4
<b>2. Лабораторная работа №2.</b> Важнейшие классы неорганических соединений. Получение и изучение свойств оксидов, гидроксидов и солей .....	13
<b>3. Лабораторная работа №3.</b> Основные понятия и законы стехиометрии. Определение молярной массы эквивалента металла .....	32
<b>4. Лабораторная работа №4.</b> Определение свойств атомов и веществ, связанных с их строением. Электронная структура атомов и одноатомных ионов.....	38
<b>5. Лабораторная работа №5.</b> Ознакомление со свойствами комплексных соединений, получение комплексов различного типа.....	51
<b>6. Лабораторная работа №6.</b> Определение тепловых эффектов химических реакций .....	56
<b>7. Лабораторная работа №7.</b> Химическая кинетика .....	64
<b>8. Лабораторная работа №8.</b> Химическое равновесие .....	73
<b>9. Лабораторная работа №9.</b> Способы выражения состава растворов. Приготовление растворов заданной концентрации из более концентрированного раствора .....	83
<b>10. Лабораторная работа №10.</b> Водородный показатель среды. Измерение водородного показателя растворов электрохимическим методом .....	92
<b>11. Лабораторная работа №11.</b> Гидролиз солей. Определение характера среды в растворах солей .....	99
<b>12. Лабораторная работа №12.</b> Произведение растворимости (ПР). Получение осадков малорастворимых электролитов и количественное определение ПР малорастворимого гидроксида.....	105
<b>13. Лабораторная работа №13.</b> Окислительно-восстановительные реакции.....	109
<b>14. Лабораторная работа №14.</b> Измерение ЭДС гальванического элемента и определение $\Delta G$ в окислительно-восстановительной реакции .....	120
<b>15. Лабораторная работа №15.</b> Электролиз.....	127
<b>16. Лабораторная работа №16.</b> Коррозия металлов .....	135
<b>17. Лабораторная работа №17.</b> Титрование раствора щелочи раствором кислоты .....	144
<b>18. Лабораторная работа №18.</b> Реакции обнаружения некоторых неорганических ионов .....	152
Библиографический список .....	159