

**Владимирский государственный университет**

**Лабораторный  
практикум по химии**  
Рейтинг-система организации работы студента

**Владимир 2004**

Министерство образования Российской Федерации

Владимирский государственный университет

**ЛАБОРАТОРНЫЙ  
ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ**  
Рейтинг-система организации работы студента

Под редакцией М. В. Ольшевского

Владимир 2004

УДК 54  
Л 12

Авторы:

М. В. Ольшевский (лаб. работы 6, 7, 8, 14),

В. В. Гурылёв (лаб. работы 15, 16, 17),

С. В. Диденко (лаб. работы 2, 9, 13),

В. А. Кузурман (лаб. работы 4, 18),

Г. Н. Курнавина (лаб. работа 11),

Н. А. Орлин (лаб. работы 1, 3, 5),

А. В. Чемоданов (лаб. работы 10, 12).

Рецензенты:

Профессор, заведующий кафедрой химии

Владимирского государственного педагогического университета

*Н. П. Ларионов*

Доцент

Владимирского государственного педагогического университета

*С. Ю. Морев*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета

Л 12 **Лабораторный** практикум по химии: Рейтинг-система организации работы студента /М. В. Ольшевский, В. В. Гурылёв, С. В. Диденко и др.; Под ред. М. В. Ольшевского; Владим. гос. ун-т. Владимир, 2004. 92 с.  
ISBN 5-89368-405-2

Систематизирует экспериментальное и теоретическое освоение законов химии в соответствии с мотивационной рейтинг-системой организации работы студентов. Подготовлен с учётом требований образовательных стандартов по химии для технических направлений и специальностей вузов.

Предназначен для студентов вузов нехимических специальностей всех форм обучения.

Табл. 10. Ил. 8. Библиогр.: 11 назв.

УДК 54

ISBN 5-89368-405-2

© Владимирский государственный университет, 2004

## **ВВЕДЕНИЕ**

*Химия* – фундаментальная наука о свойствах и превращениях веществ, из которых состоит материальный мир. Химия изучает состав, строение, реакционную способность и стабильность, способы и пути превращения одних веществ в другие.

*Изучение химии* включает в себя лекции, самостоятельную работу студентов с учебником, выполнение лабораторных работ. Все виды занятий взаимосвязаны. Лабораторные работы способствуют развитию знаний и умений студента только тогда, когда они выполняются не механически, а после необходимой теоретической подготовки. Студент должен знать последовательность выполнения опыта, почему и как протекает химическая реакция, какие параметры процесса превращения он определяет экспериментально.

*Объективная оценка знаний и умений* реализуется согласно рейтинг-системе организации самостоятельной работы студента. Все виды учебных заданий: курсовые, контрольные и лабораторные работы – должны быть сданы преподавателю в соответствии с графиком учебного процесса. *Студенты, не сдавшие работы в срок, не аттестуются и не допускаются к экзамену.*

### **Специфика работы в химических лабораториях**

Работа в химических лабораториях требует тщательного соблюдения правил техники безопасности, пожарной безопасности и охраны труда.

В лабораториях категорически запрещается:

- курить;
- принимать пищу;
- использовать химическую посуду для пищевых целей;
- производить опыты не по теме занятия;
- пользоваться незнакомыми реактивами и реактивами, на склянках которых отсутствуют этикетки;
- работать с легковоспламеняющимися веществами вблизи открытого огня;

- выносить концентрированные кислоты, щелочи и резко пахнущие вещества из-под вытяжного шкафа.

Перед выполнением лабораторной работы каждый студент должен получить допуск как по содержанию работы, так и по основам техники безопасности. Результаты эксперимента необходимо показать преподавателю. Отчет по лабораторной работе подлежит теоретической защите.

## **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОТИВАЦИОННОЙ РЕЙТИНГ-СИСТЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА**

### **Введение**

Университетский курс изучения химии включает в себя лекции, лабораторные, контрольные и самостоятельные работы (СРС, курсовые и расчетно-графические работы), коллоквиумы, зачет и экзамен.

### **Организация учебного процесса**

Каждый студент согласно учебному плану выполняет следующие контролируемые и оцениваемые учебные задания:

- *лабораторные работы* с предоставлением индивидуального отчета. Количество лабораторных работ указывается в календарном плане для каждой специальности на текущий учебный год или семестр. Выполнение работы, оформление отчета и теоретическая защита оцениваются преподавателем по пятибалльной шкале;
- *контрольные работы (КР) и расчетно-графические работы (РГР)* по отдельным темам теоретического курса. Количество КР и РГР, а также темы и время выполнения и сдачи указываются в календарном плане специальности на учебный год или семестр. Каждое задание оценивается преподавателем также по пятибалльной системе;
- *коллоквиум*. Каждый коллоквиум включает в себя обобщение теоретического и практического материала по наиболее важным или сложным разделам программы.

## **Фактор времени и учебная дисциплина**

Каждое задание (будь то отчет по лабораторной работе, КР, РГР, коллоквиум и пр.) должно быть сдано преподавателю в определенный срок, указанный в календарном плане. При задержке сдачи задания без уважительной причины оценка снижается на один балл за каждую неделю опоздания от даты, указанной в календарном плане.

## **Шкала оценок**

Все оценки, набранные студентом за семестр по данной дисциплине, суммируются. Эта сумма баллов – индивидуальный рейтинг студента. *Студент, не набравший минимальной суммы баллов или не выполнивший все задания, не аттестуется и представляется к отчислению.* В случае уважительной причины, подтвержденной документально, вопрос решается в деканате в индивидуальном порядке.

## **Итоговая оценка**

Оценка за семестр выставляется соответственно индивидуальному рейтингу студента при успешной сдаче зачета и/или экзамена. Студентам, набравшим максимальный рейтинг и показавшим свою прилежность в изучении дисциплины в течение семестра, оценка выставляется автоматически. Это положение является мотивационной основой рейтинг-системы. Студент в ходе учебного процесса сам создает себе итоговую оценку по результатам текущих оценок семестра.

Студентам, имеющим высокий рейтинг, по согласованию с преподавателем экзамен по дисциплине может быть заменен рефератом. Это положение стимулирует творческий и научно-исследовательский подход к изучаемой науке. Темы рефератов предварительно рассматриваются и утверждаются на заседании кафедры.

## **Примечания**

1. Студент, не аттестованный по рейтинг-системе, обязан пройти учебный курс по дисциплине за свой счет в дополнительное время. Особое внимание обращается на своевременное и качественное выполнение лабораторных работ согласно графику учебного процесса.

2. Индивидуальный отчет по лабораторной работе должен содержать: титульный лист, цель выполнения работы, теоретическую часть (не более 1 стр.), задание, экспериментальные данные, расчеты, графики (если они требуются в работе), определение погрешности измерений и/или вычислений, вывод по проделанной работе.
3. Конкретное число лабораторных, контрольных и других видов работ, а также их тематика и сроки выполнения приводятся в календарном плане на семестр для каждой специальности и утверждаются на заседании кафедры. До сведения студентов план доводится на первом занятии семестра.

### **Заключение**

Рейтинг-система организации работы студентов стимулирует регулярную систематическую работу студентов в течение семестра и гарантирует объективную итоговую оценку, поскольку сам студент участвует в ее формировании. В то же время студент не может получить положительную оценку за неудовлетворительное отношение к учебе в течение семестра.

# Лабораторная работа № 1

## КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### Классификация неорганических соединений

Неорганические вещества в зависимости от состава и свойств делятся на следующие основные классы (рис. 1):

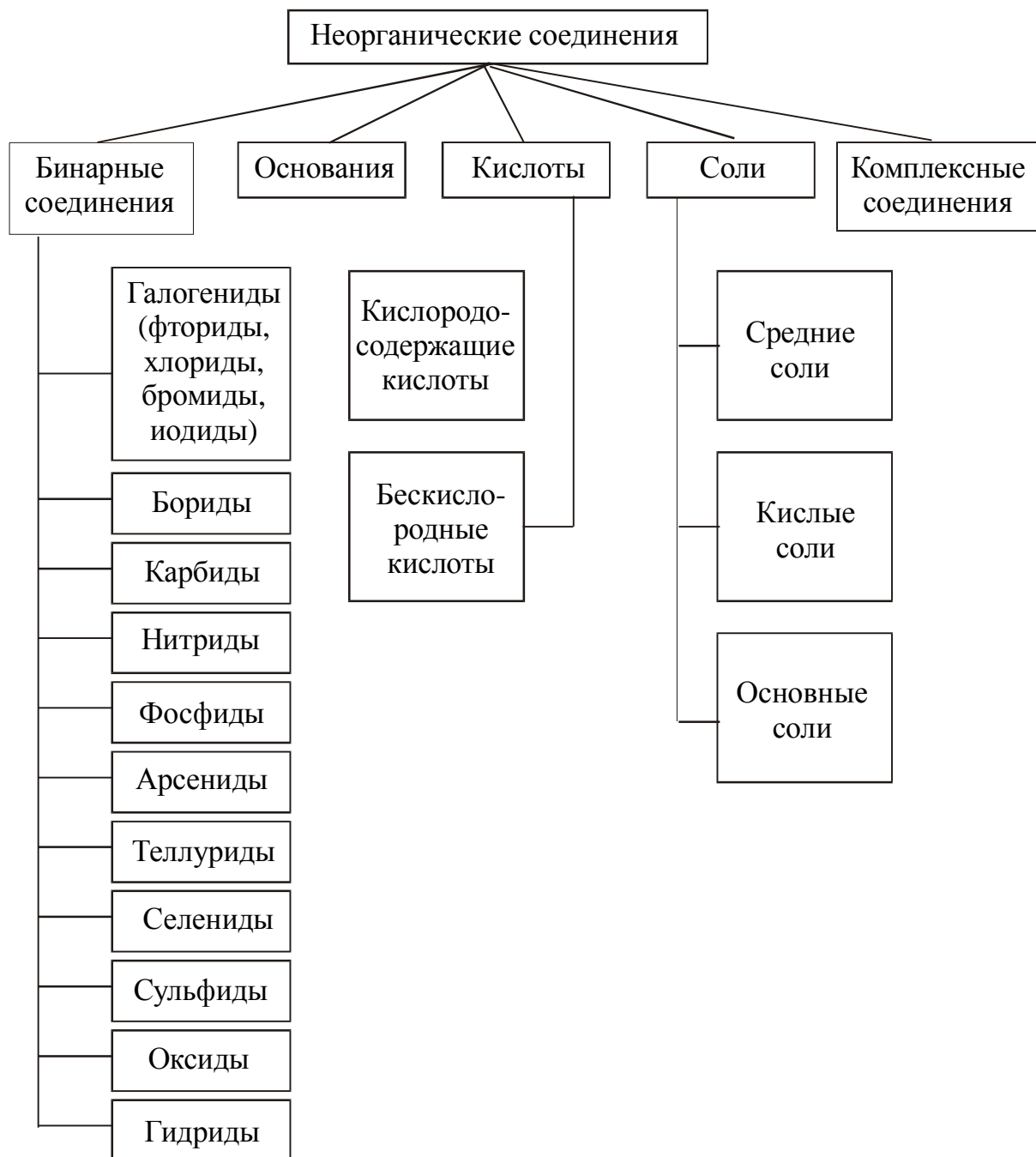


Рис. 1. Основные классы неорганических соединений



1. *Бинарные соединения* представляют собой класс неорганических веществ, молекулы которых состоят из двух элементов. Среди них: оксиды, гидриды, сульфиды, галогениды, карбиды, нитриды и др.
2. *Основания* – соединения, имеющие в своём составе положительно заряженный ион (катион) и гидроксогруппы  $\text{OH}^-$ . Например:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и др.
3. *Кислоты* – соединения, которые диссоциируют с образованием катиона водорода  $\text{H}^+$  (вернее, иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Различают кислоты *бескислородные* ( $\text{HCl}$ ) и *кислородсодержащие* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4. *Соли* являются многочисленным классом химических соединений. Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения иона водорода в кислоте на катион металлов либо гидроксид-иона в основаниях – на другие анионы. По составу и свойствам различают *средние соли* (*нормальные*) –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , *кислые соли* –  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и *основные соли* –  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ .

### Номенклатура

Название неорганического соединения в соответствии с современной номенклатурой ИЮПАК (Международного союза чистой и прикладной химии) строится следующим образом: сначала называют электроотрицательную (анионную) часть молекулы, а затем – электроположительную (катионную) в родительном падеже. Название анионной части молекулы, как правило, образуют от латинского корня элемента. Если элемент катионной части обладает переменной валентностью, то в скобках указывают его текущую валентность в данном соединении.

1. Бинарные соединения:

$\text{CaO}$  – оксид кальция,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – оксид железа (III),  $\text{LiH}$  – гидрид лития.

2. Основания:

$\text{NaOH}$  – гидроксид натрия,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  – гидроксид олова (II).

3. Кислоты:

бескислородные:

$\text{HBr}$  – бромоводородная кислота,  $\text{HCN}$  – циановодородная кислота,  
 $\text{HSCN}$  – родановодородная кислота;

кислородсодержащие:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – серная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота,  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  – ортофосфорная кислота,  $\text{HPO}_3$  – метафосфорная кислота.

#### 4. Соли:

средние:

$\text{AlCl}_3$  – хлорид алюминия,  $\text{CuSO}_4$  – сульфат меди (II);

кислые:

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  – дигидроортофосфат калия,  $\text{NaHSO}_4$  – гидросульфат натрия;

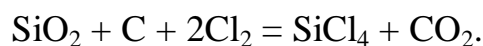
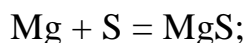
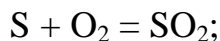
основные:

$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – хлорид дигидроксид алюминия,

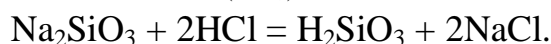
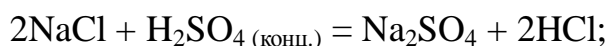
$[\text{Cu}(\text{OH})_2]\text{SO}_4$  – сульфат гидроксид меди (II).

#### Получение

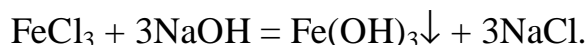
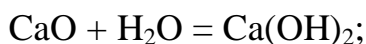
1. Бинарные соединения получают различными способами, среди них: непосредственное взаимодействие простых веществ, разложение более сложных веществ при помощи различных, в том числе и окислительно-восстановительных реакций.



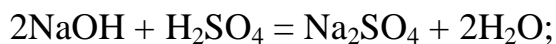
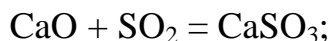
2. Кислоты получают либо взаимодействием кислотных оксидов с водой и растворением в воде бинарных соединений, либо действием на соли более сильных кислот.



3. Гидроксиды получают растворением в воде основных оксидов, электролизом солей, при помощи реакций обмена.

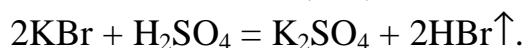
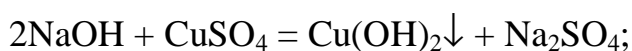
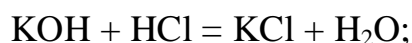
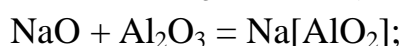
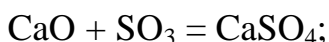


4. Соли получают взаимодействием основных и кислотных оксидов, гидроксидов и кислот, при помощи различных обменных и окислительно-восстановительных реакций.



## Свойства

Основные классы неорганических веществ обладают самым разнообразным спектром свойств. Приведём лишь некоторые, наиболее характерные. Так, основные оксиды взаимодействуют с амфотерными оксидами, кислотными оксидами и кислотами. Кислотные оксиды взаимодействуют с амфотерными оксидами и щелочами. Гидроксиды взаимодействуют с кислотами. Соли могут взаимодействовать как со щелочами и кислотами, так и с другими солями.



## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* аппарат Киппа; штатив с пробирками; горелка; керамическая плитка; прибор для получения оксида меди; микрошпатели; стеклянные палочки; стеклянные трубки, согнутые под прямым углом, для продувания углекислого газа; капельница с дистиллированной водой. Алюминий (стружка); оксид кремния (IV) (порошок); известковая вода. Растворы: соляной кислоты конц., 10%-й и 2н., гидроксида натрия 2 н., серной кислоты 2 н., сульфата алюминия 0,5 н., гидроксида аммония 1 н., хлорида олова (IV) 0,5 н., хлорида кобальта 1 н., сульфата меди (II) 2 н., иодида калия 1 н., сульфата натрия 2 н., гидроксида бария 6 н., нитрата свинца (II) 2 н., нитрата серебра 2 н., сульфата аммония 2 н., сульфата железа (II) 2 н., фенолфталеина, лакмуса.

### Опыт 1

#### Получение и исследование свойств оксида и гидроксида меди

Оксид меди (II) получается путем термического разложения карбоната гидроксида меди (II). Для этого нужно собрать прибор, изображенный на рис. 2. В пробирку 2 на  $\frac{1}{3}$  её объема насыпать порошок карбоната гидроксида меди (II), закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой 3. Газоотводную трубку опустить в стакан с известковой водой 4. Нагреть пробирку 2 на пламени горелки 1.

Нагревание проводить постепенно, в направлении от верха пробирки к её дну, до тех пор, пока весь карбонат гидроксида меди (II) не превратится в черный порошок. Наблюдать конденсацию паров воды на холодных частях пробирки и пробулькивание газа через раствор известковой воды в стакане 5.

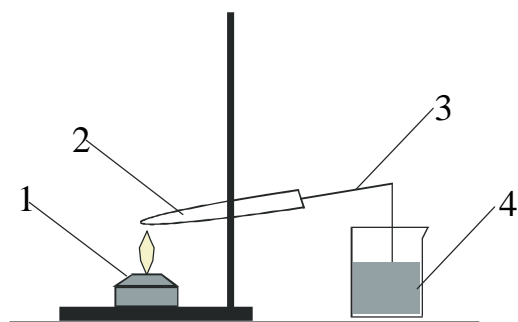


Рис. 2. Схема прибора для получения оксида меди

Написать уравнение реакции разложения карбоната гидроксида меди (II) и взаимодействия  $\text{CO}_2$  с известковой водой. Полученный в пробирке оксид меди (II) после охлаждения исследовать на химическую природу. Для этого в три пробирки

поместить по микрошпателью порошка  $\text{CuO}$  и добавить по 10 капель: в первую пробирку дистиллированную воду, во вторую – раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в третью – раствор  $\text{NaOH}$ . Что наблюдается? Каждую пробирку нагреть до кипения на газовой горелке или спиртовке. Что изменилось? Написать уравнения реакций. Сделать вывод относительно химического характера оксида меди (II).

Гидроксид меди (II) получите следующим образом: в пробирку поместить 5 – 6 капель раствора сульфата меди (II) и добавить 5 – 6 капель щелочи. Отметить цвет выпавшего осадка гидроксида меди (II). Далее исследовать химическую природу  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Для этого полученный осадок гидроксида меди (II) разделить на три пробирки (если разделение затруднено, то получите  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в трех пробирках). В одну пробирку добавить раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 – 6 капель), в другую – столько же  $\text{NaOH}$ , а третью пробирку нагревать до тех пор, пока  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  не превратится в черный осадок. Что наблюдается в первых двух пробирках? Почему почернел осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ? Написать уравнения соответствующих реакций. Сделать вывод относительно химической природы гидроксида меди (II).

## Опыт 2

### Получение и свойства оксида и гидроксида алюминия

В пробирку поместить 20 капель 0,5 М раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и добавить столько же 1 н. раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Что наблюдается?

Содержимое разделить на три пробирки. В одну из пробирок при взбалтывании прибавить по каплям 10%-й раствор соляной кислоты до полного растворения осадка, во вторую прилить 10%-й раствор гидроксида

натрия, тоже до полного растворения осадка. Написать уравнения реакций и сделать вывод о характере гидроксида алюминия.

Третью пробирку нагреть на пламени горелки до полного разложения гидроксида алюминия. Синтезированный таким образом оксид алюминия исследовать на взаимодействие с кислотой и щелочью. Для этого полученный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разделить на три части и поместить в три пробирки. В первую добавить 5 – 8 капель 10%-го раствора  $\text{HCl}$ , во вторую – столько же 10%-го раствора гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ), в третью – дистиллированную воду. Что наблюдается? Пробирки нагреть. Что изменилось? Написать уравнения соответствующих реакций и сделать вывод о характере оксида алюминия.

### *Опыт 3*

#### **Изучение свойств оксида углерода (IV) и оксида кремния (IV)**

Для изучения характера свойств диоксида углерода налить в пробирку 10 – 15 капель дистиллированной воды и прибавить 1 – 2 капли лакмуса. Затем пропустить из аппарата Киппа в воду оксид углерода (IV) до изменения окраски раствора. Почему окраска изменилась? Каков характер свойств  $\text{CO}_2$ ? Написать уравнение реакции.

Поместить в две пробирки по микрошпателю оксида кремния (IV). В одну пробирку добавить 5 – 7 капель концентрированной щелочи, а в другую – столько же концентрированной соляной кислоты. Обе пробирки нагреть. В какой пробирке диоксид кремния растворяется? Написать уравнение реакции. Сделать вывод.

### *Опыт 4*

#### **Получение основной соли и перевод её в среднюю соль**

Налить в пробирку 6 капель 1 н. раствора хлорида кобальта (II) и прилить к нему 4 капли 1 н. раствора  $\text{NaOH}$ . Содержимое пробирки встряхнуть. Написать уравнение реакции и назвать полученное соединение. Далее к полученной основной соли кобальта (II) добавить 2 – 3 капли 2 н. раствора соляной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. С помощью каких химических реакций основные соли можно перевести в нормальные?

### *Опыт 5*

#### **Получение кислой соли и перевод её в среднюю соль**

Налить в пробирку 10 – 15 капель насыщенного раствора гидроксида калия (известковой воды) и пропустить в данный раствор из аппарата Киппа

несколько пузырьков оксида углерода (IV). Наблюдать образование нерастворимой в воде средней (нормальной) соли – карбоната кальция. Написать уравнение реакции. Продолжить пропускать в раствор известковой воды оксид углерода (IV) из аппарата Киппа до полного растворения образовавшегося вначале карбоната кальция. Написать уравнение реакции получения кислой соли. Назвать соль.

Полученный раствор разделить на две пробирки. В одну пробирку добавить 2 капли насыщенного раствора гидроксида кальция. Отметить, что наблюдается. Раствор во второй пробирке нагреть до кипения. Наблюдать образование осадка нерастворимой соли. Написать уравнения реакций. Сделать соответствующий вывод.

Какие еще способы вы могли бы предложить для получения кислых солей и, наоборот, для перевода кислых солей в нормальные?

### *Опыт 6*

#### **Способы получения солей**

Получить различные соли следующими способами.

1. *Взаимодействие металла с кислотой.* В пробирку налить 5 капель 6 н. серной кислоты и опустить алюминиевую стружку (можно микрошпатель алюминиевого порошка). Для ускорения реакции пробирку нагреть. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции. Назвать полученную соль.

2. *Взаимодействие гидроксида с кислотным оксидом.* Налить в пробирку 10 капель насыщенного раствора гидроксида кальция. Продуть в раствор через согнутую трубку воздух изо рта. Наблюдать образование белого осадка, а при дальнейшем продувании растворение его. Написать уравнения реакций образования и растворения осадка.

3. *Взаимодействие соли с металлом.* Поместить в пробирку 10 капель 2 н. раствора сульфата меди (II) и поместить в раствор алюминиевую стружку. Через некоторое время раствор обесцветится. Почему? Слить раствор и достать алюминий. Какого он цвета? Написать уравнение реакции и назвать полученную соль.

4. *Взаимодействие соли с неметаллом.* Поместить в пробирку 10 капель 2 н. раствора иодида калия и 10 капель хлорной воды. Как изменится окраска раствора? Написать уравнение реакции.

5. *Взаимодействие соли с кислотой.* Налить в пробирку 5 капель 2 н. раствора нитрата свинца (II) и 5 капель 2 н. раствора соляной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Назвать соль.

6. *Взаимодействие двух солей.* Налить в пробирку 5 капель 2 н. раствора нитрата свинца (II) и 5 капель 2 н. раствора иодида калия. Наблюдать образование осадка. Написать уравнение реакции.

Добавить 10 – 15 капель дистиллированной воды. Нагреть до растворения осадка и охладить. Наблюдать образование золотых кристаллов. Назвать полученное соединение.

### *Опыт 7*

#### **Получение двойных солей**

Налить в пробирку по 10 капель насыщенных растворов сульфата аммония и сульфата железа (II). Наблюдать выпадение осадка двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Если осадок не появляется, то добиться этого потиранием стеклянной палочкой внутренней стенки пробирки. Написать уравнение реакции и назвать соль.

## *Лабораторная работа № 2*

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ МАСС ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Эквивалент, как и моль, относится к основным понятиям химии.

**Эквивалентом** называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать один ион водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных процессах. Количество эквивалентов вещества обозначают  $n_{\text{Э}}$ .

Масса одного моля эквивалентов называется **молярной массой эквивалента (эквивалентной массой)**, обозначается  $M_{\text{Э}}$  и измеряется в граммах на моль:

$$M_{\text{Э}} = m/n_{\text{Э}}$$

В общем случае эквивалентная масса ( $M_{\text{Э}}$ ) определяется отношением молярной массы ( $M$ ) к фактору эквивалентности ( $f_{\text{ЭКВ}}$ ):

$$M_{\text{Э}} = M/f_{\text{ЭКВ}}$$

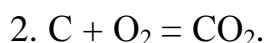
Для газообразных веществ существует также и **молярный объём эквивалента (эквивалентный объём)**  $V_{\text{Э}}$ , который определяется как отношение молярного объёма газа  $V_m$  к фактору эквивалентности вещества:

$$V_{\text{Э}} = V_m/f_{\text{ЭКВ}}$$

Физический смысл эквивалентного объёма заключается в том, что он показывает объём, занимаемый одним молем эквивалентов газообразного вещества.

Фактор эквивалентности веществ зависит от характера реакции, в которой данное вещество принимает участие.

Например, углерод с кислородом может образовывать два оксида:



В первом случае  $f_{\text{ЭКВ}}$  углерода будет равен двум и эквивалентная масса составит  $M_{\text{Э C}} = M/f_{\text{ЭКВ}} = 12/2 = 6$  г/моль, а во втором случае  $f_{\text{ЭКВ}} = 4$  и эквивалентная масса углерода будет иметь значение  $M_{\text{Э C}} = M/f_{\text{ЭКВ}} = 12/4 = 3$  г/моль. Фактор эквивалентности кислорода в каждом из приведённых примеров составит  $f_{\text{ЭКВ}} = V_{\text{O}} \cdot N_{\text{O}} = 2 \cdot 2 = 4$  и  $M_{\text{Э O}_2} = 32/4 = 8$  г/моль.

Фактор эквивалентности сложных соединений определяется следующим образом:

а) фактор эквивалентности кислоты определяется её основностью, т. е. числом атомов водорода в молекуле кислоты. Например:  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = N_{\text{H}^+} = 2$ , а  $M_{\text{Э H}_2\text{SO}_4} = 98/2 = 49$  г/моль;

б) фактор эквивалентности основания определяется валентностью металла  $V_{\text{Me}}$ , образующего основание, или числом гидроксогрупп  $N_{\text{OH}^-}$ . Например:  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = N_{\text{OH}^-} = 2$  и  $M_{\text{Э Ca}(\text{OH})_2} = 74/2 = 37$  г/моль;

в) фактор эквивалентности соли определяется произведением валентности металла  $V_{\text{Me}}$  на число его атомов в молекуле  $N_{\text{Me}}$ :

$$f_{\text{ЭКВ}} = V_{\text{Me}} \cdot N_{\text{Me}}.$$

Например:  $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = V_{\text{Al}} \cdot N_{\text{Al}} = 3 \cdot 2 = 6$  и  $M_{\text{Э Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342/6 = 57$  г/моль.

Эквивалентную массу оксида  $M_{\text{Э ОКС}}$  можно определить по сумме эквивалентных масс элемента ( $M_{\text{Э ЭЛ}}$ ) и кислорода ( $M_{\text{Э O}}$ ):

$$M_{\text{Э ОКС}} = M_{\text{Э ЭЛ}} + M_{\text{Э O}}.$$

Например, эквивалентная масса  $\text{CO}_2$  будет равна сумме эквивалентных масс углерода и кислорода:

$$M_{\text{Э CO}_2} = M_{\text{Э C}} + M_{\text{Э O}} = 3 + 8 = 11 \text{ г/моль.}$$

**Закон эквивалентов:** вещества в химических реакциях взаимодействуют друг с другом и образуются в результате реакции в эквивалентных количествах. Математически закон эквивалентов выражается следующим образом:

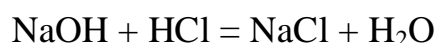


$$\frac{m_1}{M_{\text{Э}1}} = \frac{m_2}{M_{\text{Э}2}},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы реагирующих веществ, г;

$M_{\text{Э}1}$  и  $M_{\text{Э}2}$  – эквивалентные массы реагирующих веществ, г/моль.

Учитывая, что отношение массы вещества к его эквивалентной массе ( $m/M_{\text{Э}}$ ) есть число эквивалентов ( $n_{\text{Э}}$ ), можно представить закон эквивалентов следующим образом: количества эквивалентов всех реагирующих веществ и продуктов реакции равны между собой. Например, для реакции



можно записать:  $n_{\text{Э NaOH}} = n_{\text{Э HCl}} = n_{\text{Э NaCl}} = n_{\text{Э H}_2\text{O}}$ .

Если в реакциях участвуют газы, их эквиваленты можно выражать при помощи эквивалентных объемов. В этом случае закон эквивалентов может быть записан так:

$$\frac{V'_0}{V'_{\text{Э}0}} = \frac{V''_0}{V''_{\text{Э}0}},$$

где  $V'_0$  и  $V''_0$  – объемы реальных газов, взятых при нормальных условиях, л;

$V'_{\text{Э}0}$  и  $V''_{\text{Э}0}$  – эквивалентные объемы этих газов, л/моль.

Нормальные условия (н.у.):

$$P_0 = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101,3 \text{ кПа} = 1 \text{ атм}, \quad T_0 = 273 \text{ К.}$$

Если одно из реагирующих веществ находится в твердом состоянии, а второе в газообразном, то закон эквивалентов можно выразить формулой:

$$\frac{m}{M_{\text{Э}}} = \frac{V_0}{V_{\text{Э}0}},$$

где  $m$  – масса твердого вещества,  $M_{\text{Э}}$  – его эквивалентная масса;

$V_0$  – объем газа при нормальных условиях,  $V_{\text{Э}0}$  – его эквивалентный объем.

**Задача.** При взаимодействии 0,2 г металла с кислотой выделилось 67,6 мл водорода, измеренного при н. у. Определить эквивалентную массу металла.

$$M_{\text{ЭMe}} = (m_{\text{Me}}/V_0) \cdot 11200 = (0,2/67,6) \cdot 11200 = 33,1 \text{ г/моль.}$$

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* прибор для определения эквивалентных масс. Металл (Mg, Zn или Fe), мрамор, соляная кислота (16%), хлорид натрия (насыщенный раствор).

## Опыт 1

### Определение эквивалентной массы металла

Собрать установку, показанную на рис. 3. На штативе 3 укрепить две бюретки 2 и 5, соединенные между собой резиновой трубкой 1.

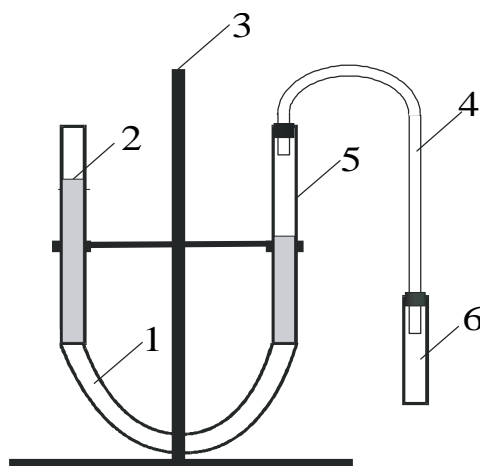


Рис. 3. Установка для определения эквивалентной массы металла

Бюретки заполнить наполовину водой. К бюретке 5 подсоединить через резиновую трубку 4 реакционную пробирку 6. Проверить герметичность прибора. Для этого приподнять вверх бюретку 2. Вода в обеих бюретках должна держаться на полученных уровнях.

Получить у лаборанта навеску металла. Массу металла занести в табл. 1. Отмерить в вытяжном шкафу 4 – 5 мл 18%-й HCl при помощи цилиндра и перенести кислоту в реакционную пробирку 6.

Приподнять бюретку 2 и установить уровень воды в бюретке 5 на нулевой отметке. Открыть реакционную пробирку 6, опустить в нее полученный металл и быстро закрыть пробирку 6 пробкой. Попав в кислоту, металл начинает с ней реагировать. Выделившийся водород по резиновой трубке 4 попадает в бюретку 5 и вытесняет воду. Уровень воды в бюретке 5 понижается. По объему вытесненной воды судят об объеме выделившегося водорода.

Приподнять бюретку 2 и установить уровень воды в бюретке 5 на нулевой отметке. Открыть реакционную пробирку 6, опустить в нее полученный металл и быстро закрыть пробирку 6 пробкой. Попав в кислоту, металл начинает с ней реагировать. Выделившийся водород по резиновой трубке 4 попадает в бюретку 5 и вытесняет воду. Уровень воды в бюретке 5 понижается. По объему вытесненной воды судят об объеме выделившегося водорода.

Т а б л и ц а 1

Параметры	Обозначение	Единица измерения	Результат
Масса металла	$m_{\text{Me}}$	г	
Объем выделившегося водорода	$V$	мл	
Температура	$t$	°С	
Атмосферное давление	$P$	мм рт. ст.	
Давление насыщенного водяного пара при температуре опыта	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	мм рт. ст.	

После прекращения реакции подождать 5 – 10 минут, чтобы газ внутри бюретки приобрел комнатную температуру, добиться совпадения

уровней воды в обеих бюретках, перемещая бюретку 2. Этим создается давление внутри бюретки 5, равное атмосферному давлению. По положению нижнего мениска воды в бюретке 5 определить объем выделившегося водорода. Результат занести в табл. 1. Записать также в таблицу комнатную температуру, атмосферное давление и давление насыщенного пара ( $P_{H_2O}$ ) (из табл. 1 прил.).

#### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Привести объем водорода к значению объема при нормальных условиях.

По объединенному газовому закону

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0}.$$

В данном уравнении вместо  $P$  брать парциальное давление водорода  $P_{H_2}$ ,

$$P_{H_2} = P - P_{H_2O}.$$

2. По закону эквивалентов определить экспериментальное значение эквивалентной массы металла

$$M_{\text{ЭMe}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot 11200}{V_0}.$$

Здесь 11200 мл – эквивалентный объем водорода при н. у.

3. Зная, что для эксперимента был взят двухвалентный металл, рассчитать атомную массу:

$$A_{\text{MeЭКС}} = M_{\text{ЭMeЭКС}} \cdot \nu = 2 \cdot M_{\text{ЭMeЭКС}}.$$

По таблице Д. И. Менделеева определить исследуемый металл.

4. Взять из таблицы точное значение атомной массы металла  $A_{\text{MeТЕОР}}$  (самое близкое к экспериментальному значению). Рассчитать относительную погрешность опыта  $\eta$ , %:

$$\eta = [(M_{\text{ЭMeТЕОР}} - M_{\text{ЭMeЭКС}}) / M_{\text{ЭMeТЕОР}}] \times 100.$$

5. Написать уравнение реакции и сделать соответствующий вывод об определяемом металле и о причинах, вызвавших погрешность опыта.

### Опыт 2

#### Определение эквивалентной массы карбоната кальция

В этом опыте эквивалентная масса сложного вещества – карбоната кальция определяется по известной эквивалентной массе оксида углерода (IV)  $\text{CO}_2$ .

В данном опыте используется прибор, который применяли в опыте 1 (см. рис. 3), но вода в нем должна быть заменена насыщенным раствором хлорида натрия. Такая замена необходима потому, что растворимость оксида  $\text{CO}_2$  в растворе хлорида натрия значительно меньше, чем в воде.

Получить у лаборанта навеску мрамора (карбоната кальция). Навеска должна составлять 0,3 – 0,4 г. Аналогично, как в первом опыте, налить в реакционную пробирку 4 мл 16 %-й соляной кислоты и, соблюдая ту же методику, провести реакцию взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой. Определить объем выделившегося углекислого газа. Результаты записать в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры	Обозначение	Единица измерения	Результат
Масса мрамора	$M_{\text{CaCO}_3}$	г	
Объем выделившегося газа	$V_{\text{CO}_2}$	мл	
Температура	$t$	°С	
Атмосферное давление	$P$	мм рт. ст.	

#### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Вычислить массу газа по уравнению Клапейрона – Менделеева

$$P \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}.$$

2. По закону эквивалентов  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э}_1}}{M_{\text{Э}_2}}$  вычислить эквивалентную массу карбоната кальция  $M_{\text{Э}_{\text{КС}}}$ , зная, что эквивалентная масса  $\text{CO}_2$  в реакции нейтрализации, протекающей с образованием средней соли, равна его молекулярной массе, деленной на два:

$$M_{\text{Э}_{\text{CO}_2}} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{2}.$$

3. Рассчитать теоретическое значение эквивалентной массы соли  $\text{CaCO}_3$  ( $M_{\text{Э}_{\text{ТЕОР}}}$ ) и определить относительную погрешность опыта  $\eta$ , %:

$$\eta = [(M_{\text{Э}_{\text{ТЕОР}}} - M_{\text{Э}_{\text{КС}}}) / M_{\text{Э}_{\text{ТЕОР}}}] \cdot 100.$$

4. Написать уравнение реакции и сделать соответствующий вывод.

## Лабораторная работа № 3

### ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

**Раствором** называется гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Раствор состоит из растворителя и растворяемого вещества.

Количественно состав раствора характеризуется **концентрацией**. Существует ряд способов выражения концентраций растворов. Одни способы являются весовыми, другие – объемными. В учебном курсе общей химии пользуются только несколькими способами: массовая доля, массовый процент, мольная доля, молярная концентрация, нормальная концентрация, моляльная концентрация.

**Массовая доля** ( $w$ ) растворенного вещества – это безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворённого вещества к общей массе раствора, т. е.  $w_B = m_{B-BA}/m_{P-PA}$ , где  $w_B$  – массовая доля растворенного вещества;  $m_{B-BA}$  – масса растворенного вещества;  $m_{P-PA}$  – общая масса раствора. Масса раствора равна сумме масс растворенного вещества  $m_{B-BA}$  и растворителя  $m_{P-ЛЯ}$ , тогда:

$$w_B = \frac{m_{B-BA}}{m_{B-BA} + m_{P-ЛЯ}}.$$

Если известна плотность раствора  $\rho$ , то масса раствора  $m = V \cdot \rho$ , где  $V$  – объем раствора, тогда массовую долю можно определять по формуле  $w_B = m_B/V \cdot \rho$ . Массовая доля обычно выражается в долях единицы.

**Массовая процентная концентрация** ( $w\%$ ). Если массовую долю умножить на 100, то получаем так называемую массовую процентную концентрацию. Например, если массовая доля соляной кислоты в воде равна 0,1, то ее концентрация будет 10 %. Это значит, что в растворе соляной кислоты массой 100 г содержится 10 г HCl и 90 г воды. Следовательно, массовая процентная концентрация показывает число граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора.

**Мольная доля** ( $x$ ) аналогично массовой доле – безразмерная величина, равная отношению числа молей растворенного вещества к общему числу молей растворенного вещества и растворителя.

$$x = \frac{n_{B-BA}}{n_{B-BA} + n_{P-ЛЯ}},$$

где  $x$  – мольная доля растворенного вещества;  $n_{B-BA}$  – число молей растворенного вещества;  $n_{P-ЛЯ}$  – число молей растворителя.

**Молярная концентрация** ( $c_M$ ) показывает число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Раствор, содержащий в одном литре 1 моль растворенного вещества, называют одномолярным и обозначают 1 М; 0,5 М – полумолярный (в 1 л раствора 0,5 моля вещества); 0,1 М – децимолярный (в 1 л раствора 0,1 моля вещества) и т. д.

**Нормальная концентрация** ( $c_n$ ) показывает число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора. Однонормальный раствор (1 н.) – в 1 л раствора содержится 1 эквивалент растворенного вещества, двухнормальный (2 н.) – 2 эквивалента вещества и т. д.

**Моляльная концентрация** ( $c_m$ ) показывает число молей вещества, которое растворено в 1 кг (1000 г) растворителя. Одномоляльный раствор (1 м) – в 1 кг растворителя находится 1 моль растворенного вещества и т. д.

Если необходимо перейти от одного способа выражения концентрации к другому, то для этого пользуются формулами пересчёта. Для вывода пересчётной формулы в каждом из уравнений используемых концентраций выбирается общий член. Затем он выражается через одно из уравнений и подставляется на его место в другой формуле. После математических сокращений и приведения всех аргументов к нужной размерности получается формула пересчёта.

*Пример.* Получить формулу перехода от массовой процентной концентрации к молярной концентрации ( $w \rightarrow c_M$ ).

1. Записываем выражения для каждой из концентраций:  $w = m_{B-BA}/m_{P-PA}$ ;

$$c_M = n_{B-BA}/V_{P-PA}, \text{ учитывая, что } n = m/M, \text{ получаем: } c_M = \frac{m_{B-BA}}{M_{B-BA} \cdot V_{P-PA}}.$$

2. Из первого уравнения выражаем общий член ( $m_{B-BA}$ ):  $m_{B-BA} = w \cdot m_{P-PA}$ .

3. Подставляем полученную зависимость в выражение для нахождения молярной концентрации:

$$c_M = \frac{w \cdot m_{P-PA}}{M_{B-BA} \cdot V_{P-PA}}.$$

4. Учитывая, что  $m_{P-PA}/V_{P-PA} = \rho_{P-PA}$  и приводя в соответствие размерности всех величин, умножаем дробь на 1000, чтобы плотность раствора выражалась в граммах на литр. После всех замен и подстановок получаем формулу перехода от массовой доли к молярной концентрации раствора:

$$c_M = \frac{w \cdot \rho_{P-PA} \cdot 1000}{M_{B-BA}}.$$

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* мерный цилиндр на 50 мл, химический стакан на 100 мл; мерная колба на 50 мл; пипетка на 25 мл; ареометр; стеклянная палочка. Сульфат натрия безводный кристаллический; сульфат алюминия кристаллогидрат  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .

### *Опыт 1*

#### **Приготовление 10 %-го раствора сульфата натрия**

Рассчитать навеску, необходимую для приготовления 50 г 10%-го раствора сульфата натрия, и объем воды, который потребуется для этого. Взять навеску данной соли на технических весах. Перенести ее в химический стакан и добавить необходимый объем воды. Перемешивать раствор до полного растворения соли.

Полученный раствор перенести в мерный цилиндр и измерить ареометром плотность. По показаниям ареометра определить точную концентрацию раствора, используя табл. 2 прил.

Результаты занести в отчет. Вычислить нормальную концентрацию раствора. Определить относительную ошибку опыта.

### *Опыт 2*

#### **Приготовление 0,15 М раствора сульфата натрия**

Пипеткой отмерить 25 мл 10 %-го раствора сульфата натрия, полученного в опыте 1, и перенести в мерную колбу. Довести объем раствора до метки и перемешать.

Перелить раствор в мерный цилиндр и измерить его плотность с помощью ареометра. Определить точную процентную концентрацию полученного раствора и рассчитать его молярную концентрацию.

Результаты занести в отчет и рассчитать относительную ошибку опыта.

### *Опыт 3*

#### **Приготовление 1,5 н. раствора сульфата алюминия из кристаллогидрата**

Рассчитать, сколько граммов кристаллической соли  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  требуется для приготовления 50 мл 1,5 н. раствора сульфата алюминия в расчете на безводную соль. Взвесить расчетное количество кристаллогидрата на технических весах. С помощью микроворонки перенести навеску сульфата алюминия в мерную колбу на 50 мл, смывая кристаллы соли дистиллированной водой. Налить колбу до половины и, перемешивая раствор,

добиться полного растворения соли. Довести водой уровень раствора до метки, последние капли добавлять при помощи пипетки. Пересчитать массовую долю на нормальную концентрацию. Это будет практическое значение нормальности раствора. Найти относительную ошибку опыта, считая теоретическое значение нормальной концентрации раствора равным 1,5 н.

## *Лабораторная работа № 4*

### **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ**

#### **1. Основные понятия окислительно-восстановительных реакций**

Реакции, в результате которых происходит изменение степеней окисления у элементов, участвующих в них, называют **окислительно-восстановительными**.

**Степенью окисления** называется относительный заряд атома элемента, измеряемый количеством частично или полностью отданных или принятых электронов.

Атомы, принимающие электроны и понижающие свою степень окисления, называются **окислителями**. Атомы, отдающие электроны и повышающие свою степень окисления, называются **восстановителями**. Процесс принятия электронов называется **восстановлением**, а процесс отдачи электронов – **окислением**. Важнейшие окислители и восстановители приведены в табл. 3.

Например:  $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$

$\text{Cu}^{2+} - 2e = \text{Cu}^0$  – восстановление,  $\text{CuSO}_4$  – окислитель,

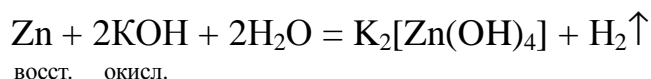
$\text{Fe}^0 + 2e = \text{Fe}^{2+}$  – окисление, Fe – восстановитель.

#### **2. Классификация окислительно-восстановительных реакций**

Классификация окислительно-восстановительных реакций основывается на том, где расположены атомы окислителя и восстановителя, то есть в состав каких молекул они входят. Все окислительно-восстановительные реакции подразделяются на три основных класса:

##### *1. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.*

К реакциям данного типа относятся такие реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя входят в состав молекул разных веществ. Например:



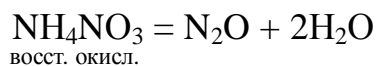


## Важнейшие окислители и восстановители

Окислители	Восстанавливаются до ...	Восстановители	Окисляются до ...
1. Неметаллы VI, VII групп. Их атомы принимают электроны и понижают степень окисления	$S^{-2}, O^{-2}, F^{-1},$ $Cl^{-1}, Br^{-1}, I^{-1}$	1. Металлы и некоторые неметаллы ( $H_2, C$ ). Они отдают электроны и повышают степень окисления.  Zn, Al, Cr и др. могут окисляться в щелочной среде	$Me - ne = Me^{+n}$  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ $[Al(OH)_4]^{-}$
2. Ионы металлов с высшей степенью окисления: $Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{4+}, Sn^{4+}, Co^{3+}, Ni^{3+}$	$Fe^{2+}, Cu^{+}, Pb^{2+},$ $Sn^{2+}, Co^{2+},$ $Ni^{2+}$	2. Ионы металлов с низкой степенью окисления: $Fe^{2+}, Cu^{+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	$Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{4+},$ $Sn^{4+}, Co^{3+}, Ni^{3+}$
3. Растворы кислот $HNO_3$ конц. $HNO_3$ разб. $HNO_3$ оч. разб. $H_2SO_4$ конц. $HClO, HClO_2, HClO_3,$ $HClO_4$ $HIO_3, HIO_4$ $HBrO, HBrO_3$	$H_2$ $NO_2$ $NO$ $NH_3$ $SO_2$  $Cl_2$ $I_2$ или $I^{-}$ $Br_2$	3. Соединения неметаллов, содержащие атомы с низшим значением степени окисления элемента: $NH_3, PH_3, H_2S, HCl,$ $HBr, HI$	нейтральных атомов ( $S, I_2$ и т. д.) или соединений, где атом имеет высшую степень окисления: $H_2SO_4,$ $H_3PO_4$ и т. д.
4. Соединения, содержащие атомы с высшим значением степени окисления: $K_2CrO_4$ в щелочной среде $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде $KMnO_4$ в кислой среде $KMnO_4$ в нейтральной среде $KMnO_4$ в щелочной среде	$Cr^{3+}$  $Cr^{3+}$ $Mn^{2+}$ $MnO_2$  $MnO_4^{2-}$	4. $H_2O_2$	$2O^{2-} - 4e = O_2$
5. $H_2O_2$	$2O^{-1} + 2e =$ $2O^{2-}$ $(H_2O)$	5. Кислотные оксиды и соответствующие им кислоты, соли со средним значением степени окисления: $SO_2, H_2SO_3, HNO_2,$ $KCrO_2$	соединений с высшим значением степени окисления: $SO_3, H_2SO_4,$ $HNO_3, K_2CrO_4$ (в кислой среде $K_2Cr_2O_7$ )
6. Кислородные кислоты со средним значением степени окисления: $H_2SO_3$ $HNO_2$	$S$ $NO$		

## 2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

К реакциям данного типа относятся такие реакции, в которых атомы окислителя и восстановителя входят в состав одной молекулы. Например:



## 3. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования).

К реакциям данного типа относятся такие реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же атом. Например:



Здесь часть хлора – окислитель, а часть – восстановитель.

### 3. Метод ионно-электронного баланса (метод полуреакций)

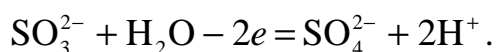
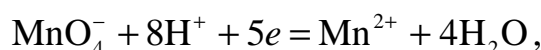
Для уравнивания коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях, а также для предсказания их возможных продуктов используется метод ионно-электронного баланса. При составлении уравнений с помощью данного метода считается, что реакция протекает в виде двух «полуреакций» – окисления и восстановления, причём атомы окислителя или восстановителя рассматриваются в составе тех ионов, в виде которых они присутствуют в растворе после диссоциации вещества. Например,  $\text{KMnO}_4$  в растворе диссоциирует на ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{MnO}_4^-$ , поэтому марганец (VII) в полуреакции мы будем записывать не в виде  $\text{Mn}^{7+}$ , а в виде  $\text{MnO}_4^-$ . Также необходимо учитывать среду, в которой протекает реакция: кислая, нейтральная или щелочная.

Рассмотрим пример. Дописать следующее уравнение реакции и уравнять в нём коэффициенты:  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

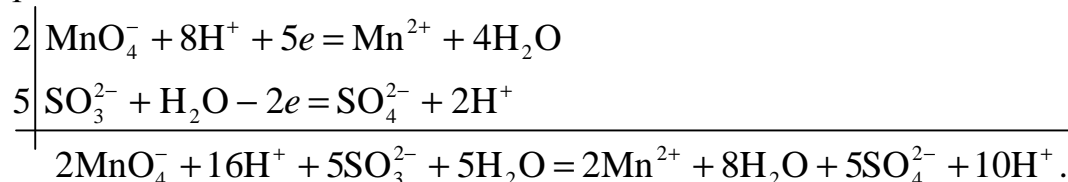
1. Сначала необходимо определить, какое из веществ – окислитель, а какое – восстановитель, помня о том, что атомы элемента, находящиеся в высшей (максимальной) степени окисления, могут быть только окислителями, в низшей – только восстановителями. Если элемент находится в промежуточной степени окисления, то для предсказания его окислительно-восстановительных свойств необходимо посмотреть на присутствие других элементов, способных повлиять на поведение этого элемента в данной реакции. Итак, ион  $\text{MnO}_4^-$  будет проявлять окислительные свойства, а ион  $\text{SO}_3^{2-}$  – восстановительные.

2. Затем надо определить, какая среда в этой реакции. Поскольку у нас присутствует в уравнении серная кислота, то и среда будет кислая.

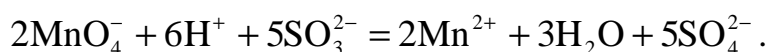
3. Теперь начинаем уравнивать полуреакцию восстановления. Сначала уравниваем реакцию по веществу, а затем по зарядам:



4. Записав два уравнения вместе, перед каждым ставим стехиометрический коэффициент, равный количеству электронов в другом уравнении, и суммируем каждую часть полуреакции, получая полное уравнение реакции в ионном виде:



Анализируем полученное уравнение, и если в обоих частях уравнения присутствуют молекулы одного и того же вещества, то сокращаем их количество, чтобы в каждой части уравнения остались молекулы, не повторяющиеся в другой части. В итоге получаем:



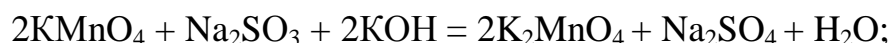
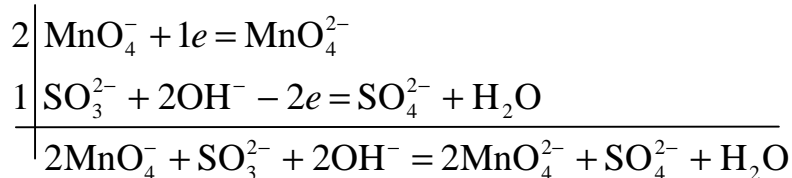
5. На последнем шаге составления окислительно-восстановительной реакции общее ионное уравнение приводим к молекулярному виду, добавляя к каждому иону противоион (т. е. ион, имеющий противоположный заряд). Если в продуктах получается ион, который по сравнению с исходным меняет знак, то противоионы для него берутся из молекул вещества, создавшего среду. Например, в нашем случае ионы  $\text{MnO}_4^-$  переходят в ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , и противоионами для них будут сульфат-ионы. В итоге наше уравнение примет вид:



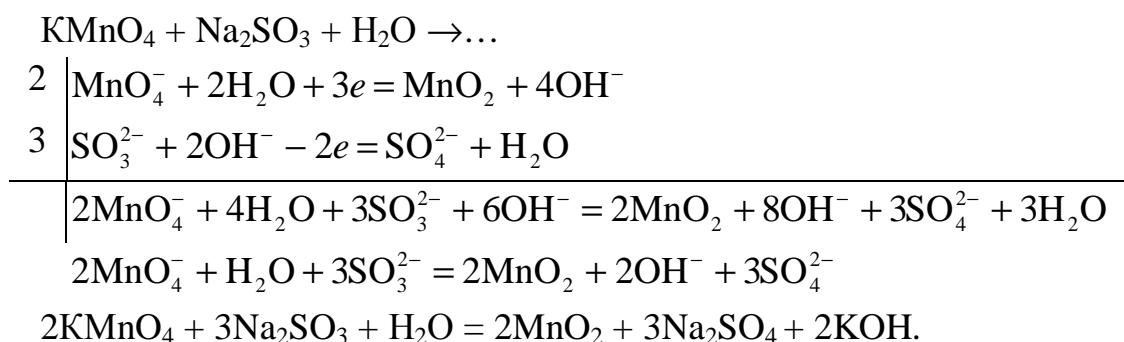
*Замечания:* при уравнивании полуреакций по веществу в кислой среде можно использовать только  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}^+$ , в щелочной – только  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$ ; в нейтральной среде можно использовать молекулы воды и ионы, которые участвуют в полуреакции восстановления.

*Примеры:*

1) щелочная среда



2) нейтральная среда



### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* спиртовка. Алюминий (стружка); медь (стружка); иодная вода; крахмал. Растворы: гидроксида калия (концентрированный); серной кислоты 2 н.; азотной кислоты 2 н. и концентрированный; пероксида водорода 3%-й; перманганата калия 0,1 н.; иодида калия 0,1 н.; дихромата калия 2 н.; сульфида натрия 1 н.; сульфита натрия 1 н.; роданида аммония 0,02 н.; сульфата хрома (III) 0,5 н.; сульфата железа (II) 0,5 н.; хлорида железа (III) 0,5 н.; хлорида олова (II) 1 н.

#### Опыт 1

##### Окислительные свойства иода

В пробирку поместить 5 капель раствора сульфида натрия и по каплям прибавлять иодную воду. Наблюдать обесцвечивание раствора. Составить уравнение реакции, учитывая, что сульфид-ион переходит в сульфат-ион.

#### Опыт 2

##### Окисление двухвалентного олова до четырёхвалентного

К 3 каплям хлорида железа (III) прилить 1 каплю раствора роданида аммония. О наличии каких ионов в растворе говорит появившееся окрашивание?

К полученной смеси приливать по каплям раствор хлорида олова (II). Почему раствор обесцвечивается? Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции (роданид аммония в уравнение не включать).

#### Опыт 3

##### Окислительные свойства азотной кислоты

К 4 каплям раствора иодида калия прилить 4 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции. Как

можно доказать, что появившаяся окраска обусловлена выделившимся иодом?

#### *Опыт 4*

##### **Окислительные свойства концентрированной азотной кислоты**

В пробирку поместить маленький кусочек меди и 4 капли концентрированной азотной кислоты (ОСТОРОЖНО! Опыт проводить в вытяжном шкафу!). Отметить, что наблюдается. Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции.

#### *Опыт 5*

##### **Восстановление перманганата калия в кислой среде**

К 4 каплям раствора перманганата калия прилить 4 капли раствора сульфата железа (II) и подкислить 2 каплями серной кислоты. Что наблюдается? Составить уравнение реакции. Для открытия образовавшихся ионов железа (III) прилить 1 каплю раствора роданида аммония.

#### *Опыт 6*

##### **Восстановление перманганата калия в нейтральной среде**

В пробирку налить по 4 капли растворов перманганата калия и пероксида водорода. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.

#### *Опыт 7*

##### **Восстановление перманганата калия в щелочной среде**

К 4 каплям раствора перманганата калия прилить 3 – 4 капли концентрированного раствора щёлочи и 6 капель раствора сульфита натрия. Наблюдать появление зелёной окраски, характерной для иона  $\text{MnO}_4^{2-}$ . Составить уравнение реакции.

#### *Опыт 8*

##### **Окисление хромит-иона в хромат-ион**

К 4 каплям раствора сульфата хрома (III) прилить 1 каплю раствора гидроксида калия. Наблюдать образование осадка. Составить уравнение реакции.

Растворить полученный осадок в избытке гидроксида калия. Составить уравнение реакции получения метакромита калия  $\text{KCrO}_2$ . Какова окраска полученного раствора? К полученному раствору прилить 6 капель пероксида водорода. Что наблюдается? Составить уравнение реакции.



Здесь в соединении  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  ион  $\text{Cu}^{2+}$  является центральным атомом, а молекулы  $\text{NH}_3$  – лигандами.

Атомы, через которые лиганды присоединяются к комплексообразователю, называются **координирующими** (или **соединительными**) атомами. Так, в  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  соединительными будут атомы азота  $\text{N}^{+3}$ .

Количество связывающих атомов, непосредственно соединённых с комплексообразователем, называется **координационным числом**. В нашем примере координационное число меди равно четырём ( $\text{КЧ}_{\text{Cu}^{2+}} = 4$ ).

Число координирующих атомов в лиганде обуславливает его **дентатность**. Иными словами, дентатность – это количество связей, которые может образовывать лиганд. В комплексе  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  дентатность аммиака равна единице, т. е. данный лиганд монодентатен.

Комплексные соединения образуются за счёт донорно-акцепторных связей между комплексообразователем и лигандами. Центральный атом и лиганды образуют внутреннюю сферу комплекса, остальные же атомы входят во внешнюю сферу. В нашем примере  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – внутренняя сфера, а два иона  $\text{OH}^-$  – внешняя сфера комплекса.

Координационные соединения классифицируют по заряду их внутренней сферы:

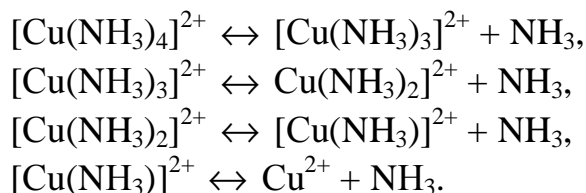
а) *катионные комплексы*. В этих соединениях комплексная часть вещества имеет положительный заряд. Например:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{OH})_2$ ;

б) *анионные комплексы*. В соединениях данного типа комплексная часть молекулы имеет отрицательный заряд. Например:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ;

в) *катионно-анионные комплексы*. Это соединения, состоящие из двух внутренних сфер, каждая из которых имеет противоположный заряд. Например:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;

г) *нейтральные комплексы*. К ним относятся комплексные соединения, состоящие только из внутренней сферы. Например:  $[\text{Ni}(\text{CO})_8]$ .

В растворах комплексные ионы способны ступенчато диссоциировать. Например, диссоциация комплекса  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  проходит по следующим ступеням:



Поскольку данный процесс является равновесным, то для него можно записать выражение константы равновесия, которая для случая диссоциации

комплексов называется **константой нестойкости**. Например, выражение константы нестойкости для случая полного распада аммиаката меди будет выглядеть следующим образом:

$$K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

где  $[\text{Cu}^{2+}]$ ,  $[\text{NH}_3]$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$  – равновесные концентрации ионов меди (II), аммиака и ионов тетрааминомеди (II), моль/л. Чем меньше значение константы нестойкости, тем более устойчиво комплексное соединение.

В растворах комплексных веществ при протекании химических реакций проявляются свойства не только отдельных ионов, атомов или молекул, входящих в состав этого комплекса, но и всего координационного соединения в целом.

Наиболее частыми комплексообразователями являются *d*-элементы.

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы.* Растворы: гексацианоферрата (II) калия 1 н.; сульфата железа (II) 0,5 М; сульфата меди (II) 1 н.; иодида калия 0,5 н.; хлорида кобальта (II) 1 н.; концентрированные: сульфата цинка; сульфата никеля (II); ацетата натрия; нитрита натрия; роданида калия; тиосульфата натрия; аммиака; соляной кислоты; гексацианоферрата (III) калия. Толуол.

### Опыт 1

#### Получение комплексных соединений с комплексными анионами

Налить по 2 капли в каждую из 5 пробирок 1 н. раствора хлорида кобальта (II):

а) в первую пробирку добавить концентрированного раствора ацетата натрия до получения ярко выраженной розовой окраски, обусловленной ионом  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{4-}$ ;

б) во вторую – концентрированного раствора нитрита натрия до появления желто-оранжевой окраски, обусловленной ионом  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ ;

в) в третью – концентрированную HCl до появления синего цвета, обусловленного ионом  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ;

г) в четвертую – концентрированного раствора роданида калия до появления фиолетового цвета, обусловленного ионом  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ;

д) в пятую – концентрированного раствора тиосульфата натрия до появления синей окраски, обусловленной ионом  $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$ .



Во всех пяти пробирках образуются комплексные соединения с комплексными анионами, в которых комплексообразователем является ион  $\text{Co}^{2+}$ . Написать уравнения реакций получения комплексов, отметить их окраску и назвать комплексные соединения.

Написать уравнения диссоциации комплексов и выражения констант нестойкости комплексов. Дать полную характеристику каждого комплекса.

## *Опыт 2*

### **Получение комплексных соединений с комплексными катионами**

Взять пять пробирок и поместить по 2 капли:

- а) в первую – 1 н. раствора хлорида кобальта (II);
- б) во вторую – концентрированного раствора сульфата хрома (III);
- в) в третью – 1 н. раствора сульфата меди (II);
- г) в четвертую – концентрированного раствора сульфата никеля (II);
- д) в пятую – концентрированного раствора сульфата цинка (II).

Затем прилить в каждую пробирку по каплям (до 10 капель) концентрированного раствора аммиака до приобретения раствором цвета, соответствующего комплексному катиону. Получатся следующие окраски:

- а) в первой пробирке – коричневая (красно-бурая), обусловленная ионом  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;
- б) во второй – бледно-лиловая, обусловленная ионом  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ;
- в) в третьей – синяя, обусловленная ионом  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;
- г) в четвертой – сине-фиолетовая, обусловленная ионом  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ;
- д) в пятой пробирке сначала образуется белый осадок  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , затем он растворится с образованием бесцветного комплекса  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

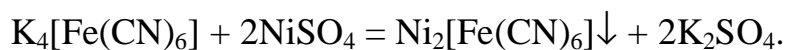
Написать уравнения реакций получения комплексов. Назвать каждое комплексное соединение. Написать уравнения диссоциации комплексов и выражение константы нестойкости комплексов. Дать полную характеристику каждого комплексного соединения.

## *Опыт 3*

### **Получение комплексных соединений**

#### **с комплексным катионом и комплексным анионом**

Налить в пробирку 5 капель 1 н. раствора гексацианоферрата (II) калия и 2 капли концентрированного раствора сульфата никеля (II). Образуется бледно-зеленый осадок. В данном случае протекает реакция замещения внешнего иона в комплексном соединении



Далее к полученному соединению добавить по каплям концентрированный раствор аммиака до полного растворения осадка и образования бледно-лиловых кристаллов комплексной соли  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (кристаллы лучше заметны, если дать пробирке немного постоять).

Написать уравнения реакций, отметить изменение окраски, назвать все комплексные соединения. Написать уравнения диссоциации и выражения констант нестойкости. Дать полную характеристику комплексов.

### Опыт 4

#### Исследование прочности комплексов

1. *Разрушение комплексов в результате осаждения комплексообразователя.* Взять три пробирки. В первую налить 5 капель 0,5 М раствора сульфата железа (II) и добавить 1 каплю 1 н. раствора сульфида натрия. Выпадает черный осадок сульфида железа (II). Этот контрольный опыт показывает, что наличие в растворе иона  $\text{Fe}^{2+}$  приводит к образованию с ионом  $\text{S}^{2-}$  черного осадка сульфида железа.

Во вторую пробирку также налить 5 капель 0,5 М раствора сульфата железа (II) и добавить 3 капли концентрированного раствора ацетата натрия. В результате реакции образуется комплекс  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$  коричневого цвета.

В третью пробирку налить 5 капель 1 н. раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Затем во вторую и третью пробирки добавить по 1 капле 1 н. раствора сульфида натрия.

Что наблюдается? В какой пробирке выпадает осадок  $\text{FeS}$ ? Почему? Сравнить устойчивость комплексов  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ .

2. *Разрушение комплекса в результате образования нового комплекса.* Сначала получить комплекс  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ . Для этого в 2 пробирки налить по 2 капли 1 н. раствора хлорида кобальта (II) и по 10 капель концентрированного раствора ацетата натрия до появления ярко-розового цвета, обусловленного ионом  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ .

Далее одну пробирку оставить для сравнения цвета, а во вторую добавить 10 капель концентрированного раствора роданида калия до появления фиолетового цвета, обусловленного ионом  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ .

Написать уравнения реакций и объяснить, чем обусловлено разрушение данного комплексного иона и образование другого.

## Опыт 5

### Свойства комплексных соединений

1. *Реакции обмена комплексообразователя.* В пробирку поместить 2 капли 1 н. раствора хлорида кобальта (II) и добавить 5 – 10 капель концентрированной HCl до появления сине-фиолетового окрашивания, обусловленного образованием комплексного иона  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Затем в пробирку внести 2 капли концентрированного раствора сульфата цинка до появления розовой окраски. В результате этой реакции происходит обмен комплексообразователя  $\text{Co}^{2+}$  на  $\text{Zn}^{2+}$ . Розовая окраска обусловлена выделением в свободном виде иона  $\text{Co}^{2+}$ .

Написать уравнения протекающих реакций и назвать полученные комплексы. Объяснить, почему происходит обмен комплексообразователя.

В другую пробирку налить 2 капли концентрированного раствора сульфата цинка и добавить несколько капель (3 – 7) концентрированного раствора аммиака до образования комплексного иона  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Раствор этого комплекса бесцветный. Затем в эту пробирку внести 2 – 3 капли 1 н. раствора сульфата меди (II) до появления синего цвета, обусловленного образованием нового комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Написать уравнения протекающих реакций и назвать все комплексы. Объяснить, чем обусловлена замена комплексообразователя. Написать выражение констант нестойкости комплексов и привести их табличные значения.

2. *Участие комплексных соединений в окислительно-восстановительных реакциях.* Внести в пробирку 5 капель 0,5 н. раствора иодида калия, 5 капель концентрированной HCl и 3 капли толуола. Содержимое пробирки встряхнуть и убедиться, что верхний слой (слой толуола) остается бесцветным. Затем внести в пробирку 2 – 3 капли насыщенного раствора красной кровяной соли (гексацианоферрата (III) калия), встряхнуть и наблюдать за изменением окраски верхнего толуольного слоя жидкости. В результате реакции иод окисляется до свободного состояния (при этом  $\text{I}_2$  переходит в слой толуола и окрашивает его), а комплексообразователь  $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливается до  $\text{Fe}^{2+}$ .

Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, учитывая, что толуол в ней участия не принимает, а соляная кислота создает среду. Назвать все комплексы. Привести их константы нестойкости.

## Лабораторная работа № 6

### ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Возможность осуществления химического взаимодействия между веществами оценивается по их энергетическому состоянию. Расчёт энергии веществ и процессов производится на основании уравнений первого и второго законов термодинамики. Количественно величина энергии зависит от параметров состояния химической системы и типа процесса: изобарный, изохорный, изотермический и др.

Химическая термодинамика позволяет предвидеть возможность реализации химических процессов, оценить количественно реакционную способность веществ, рассчитать их химическое сродство.

К основным терминам и понятиям термодинамики относятся:

- 4 **система** – это совокупность веществ, химических и физических факторов, находящихся во взаимодействии между собой и отделенных от окружающей среды реальной или мнимой границей;
- 4 **фаза** – часть системы, однородная по химическим и физическим свойствам, отграниченная от других её частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства меняются скачкообразно;
- 4 **состояние системы** – совокупность химических и физических свойств, характеризующая систему в целом;
- 4 **теплота ( $Q$ )** представляет собой как меру хаотического движения частиц данной системы, так и способ передачи энергии от одного тела к другому;
- 4 **работа ( $A$ )** – количественная мера энергии, связанная с перемещением масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил;
- 4 **внутренняя энергия ( $U$ )** – сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц системы между собой и их кинетической энергии;
- 4 **энтальпия ( $H$ )** – функция состояния системы, определяющая её тепло-содержание. Энтальпия системы складывается из внутренней энергии и работы данной системы:

$$H = U + A.$$

В термодинамике существует несколько подходов к классификации систем:

а) по числу фаз:

- система, состоящая из одной фазы, называется **гомогенной**;
- система, состоящая из нескольких фаз, называется **гетерогенной**;

б) по типу обмена энергией:

- система, которая обменивается с окружающей средой и теплотой, и веществом, называется **открытой**;
- система, которая не обменивается с окружающей средой как теплотой, так и веществом, называется **изолированной**.

**Первый закон термодинамики** является частным случаем закона сохранения вещества и энергии и формулируется следующим образом: в любой изолированной системе запас энергии остаётся постоянным, а в открытых системах он изменяется, причем разные формы энергии переходят от системы к системе в строго эквивалентных количествах. Первый закон термодинамики регламентирует взаимосвязь между основными тепловыми характеристиками химического процесса:

$$\Delta U = Q - \Delta pV, \quad \Delta H = Q + p\Delta V,$$

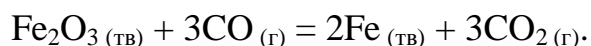
где  $\Delta U$  и  $\Delta H$  – изменение внутренней энергии и энтальпии системы в ходе какого-либо процесса, соответственно;  $Q$  – теплота процесса (реакции);  $\Delta pV$  и  $p\Delta V$  – работа против внешних сил при изохорном и изобарном процессе, соответственно. При изобарных условиях изменение энтальпии в ходе химической реакции ( $\Delta H$ ) является величиной противоположной тепловому эффекту. Химическое уравнение с указанием теплового эффекта (или энтальпии) процесса и агрегатного состояния веществ называется **термохимическим уравнением**. В термохимических уравнениях допускаются дробные коэффициенты.

Частным случаем первого закона термодинамики для термохимических расчётов (т. е. определения тепловых эффектов) является **закон Гесса**, который формулируется следующим образом: теплота любого процесса зависит от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути его протекания. В химии практическое значение имеет следствие из этого закона, которое выражается следующей формулой:

$$\Delta H_{\text{ХИМ.Р}} = \sum_i (v_i \Delta H_i^{\circ})_{\text{ПРОД}} - \sum_j (v_j \Delta H_j^{\circ})_{\text{ИСХ. В-В}},$$

где  $v_i$  и  $v_j$  – стехиометрические коэффициенты  $i$ -го и  $j$ -го веществ, соответственно;  $\Delta H^{\circ}$  – стандартная энтальпия образования вещества.

Задача. Рассчитать тепловой эффект следующей химической реакции:



Согласно следствию из закона Гесса можем записать следующую формулу:

$$\Delta H_{\text{ХИМ.Р}} = \left( 2\Delta H_{\text{Fe}}^{\circ} + 3\Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} \right) - \left( \Delta H_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\circ} + 3\Delta H_{\text{CO}}^{\circ} \right).$$

Воспользовавшись справочными данными [7], вычисляем энтальпию:

$$\Delta H_{\text{ХИМ.Р}} = [2 \cdot 0 + 3 \cdot (-393,9)] - [-822,7 + 3 \cdot (-110,6)] = -26,9 \text{ кДж.}$$

Второй закон термодинамики позволяет определить возможность самопроизвольного протекания процесса. Он имеет статистический характер, т. е. справедлив лишь для систем, состоящих из очень большого числа частиц. Функцией состояния системы, характеризующей кинетическую упорядоченность частиц и направление передачи теплоты в системе, является **энтропия**:  $S = Q/T$ .

Для термохимических расчётов применяется следующая формулировка **второго закона термодинамики**: в изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии, т. е.  $\Delta S_{\text{ХИМ.Р}} > 0$ .

Изменение энтропии в ходе химической реакции можно рассчитать согласно следствию из закона Гесса, пользуясь стандартными значениями энтропии веществ.

Энтальпия и энтропия, характеризующие две противоположные тенденции процессов – стремление к объединению, порядку и стремление к разъединению, беспорядку, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая **изобарно-изотермическим потенциалом**, или **свободной энергией Гиббса** ( $G$ ), равная:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции:

- если  $\Delta G_{\text{ХИМ.Р}} < 0$ , то возможно самопроизвольное протекание данной реакции при определенных условиях;
- если  $\Delta G_{\text{ХИМ.Р}} > 0$ , то в данных условиях протекание реакции принципиально невозможно;
- если  $\Delta G_{\text{ХИМ.Р}} = 0$ , то данная реакция является абсолютно равновесной, т.е. равновесие в реакции наступает в момент  $T = \Delta H_{\text{ХИМ.Р}}/\Delta S_{\text{ХИМ.Р}}$ .

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы*: термостат; мерный цилиндр; химические стаканы; термометр. Растворы: соляная кислота 1 М; гидроксид натрия 1 М; кристаллический нитрат калия; вода дистиллированная.

## Опыт 1

### Определение теплового эффекта (энтальпии) реакции нейтрализации кислоты щёлочью

В стеклянный стакан налить 25 мл 1 М раствора соляной кислоты. Опустить в раствор термометр и измерить температуру раствора (точность измерения зависит от шкалы термометра). В другой стакан налить 25 мл 1 М раствора щёлочи и также измерить его температуру. После выравнивания температур провести реакцию нейтрализации, для чего к раствору кислоты осторожно прилить раствор щёлочи и, плавно помешивая смесь термометром, зафиксировать максимальное изменение температуры смеси.

#### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Составить краткое ионное уравнение реакции нейтрализации и рассчитать теоретическое значение энтальпии для этого процесса по следствию из закона Гесса.
2. Определить количество теплоты, выделившееся в реакции нейтрализации, по уравнению:

$$Q = c\Delta t(m_1 - m_2),$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы растворов кислоты и щёлочи, соответственно (плотности растворов принять равными 1 г/мл), г;  $\Delta t$  – максимальное изменение температуры смеси, °С;  $c$  – удельная теплоёмкость смеси принимается равной теплоёмкости воды  $c = 4,184$  Дж/(г·К).

3. Рассчитать экспериментальную энтальпию (кДж/моль) реакции по формуле:

$$\Delta H_{\text{ЭКСП}} = \frac{Q \cdot 10^{-3}}{V \cdot c_M},$$

где  $Q$  – количество теплоты, выделившееся в ходе реакции нейтрализации, Дж;  $V$  – объём раствора кислоты, л;  $c_M$  – молярная концентрация раствора, моль/л.

4. Определить относительную ошибку опыта.

## Опыт 2

### Определение теплового эффекта растворения соли в воде

Налить в стакан 100 мл дистиллированной воды и измерить её температуру. Взять навеску соли массой примерно 1,5 г. Высыпать навеску соли в стакан с водой и, осторожно перемешивая термометром до полного

растворения навески, зафиксировать максимальное изменение температуры раствора.

#### ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Рассчитать тепловой эффект растворения соли в воде по уравнению:

$$\Delta H_{\text{ЭКСП}} = \frac{c \cdot (m_1 + m_2) \cdot \Delta t \cdot M_2}{m_2 \cdot 1000},$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – соответственно масса воды и соли, г;  $\Delta t$  – максимальное изменение температуры при растворении, °С;  $c$  – удельная теплоёмкость воды,  $c = 4,184$  Дж/(г·К);  $M_2$  – молярная масса соли, г/моль.

2. Рассчитать относительную ошибку опыта, учитывая, что теоретическое значение энтальпии растворения нитрата калия в воде при 25°С составляет  $\Delta H_{\text{ТЕОР}} = +34,77$  кДж/моль.

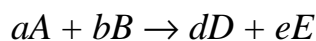
3. Оценить изменение энтропии при растворении соли и сделать соответствующие выводы.

### *Лабораторная работа № 7*

#### КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Химическая кинетика** – это учение о скоростях реакций, процессе взаимодействия веществ и его зависимости от времени и различных факторов. Химическая термодинамика, как известно, позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций, химическое сродство, предсказывать возможность протекания данной реакции, определять состояние её равновесия. Химическая кинетика, в свою очередь, позволяет предсказать скорость реакции, механизм процесса взаимодействия веществ, стадии химического превращения и, следовательно, управлять химическим процессом в лабораторных и производственных условиях.

Основным понятием в химической кинетике является понятие скорости реакции. **Скорость химической реакции** ( $v$ ) – это изменение количества вещества за единицу времени в единице объёма. Так, для реакции



скорость расходования исходных веществ (иными словами, скорость по исходным веществам) определяется как

$$v_A = -\frac{\Delta m_A}{\Delta \phi} \cdot \frac{1}{V}, \quad v_B = -\frac{\Delta m_B}{\Delta \phi} \cdot \frac{1}{V},$$



где  $\Delta m_A$  и  $\Delta m_B$  – изменение количеств реагирующих веществ  $A$  и  $B$  соответственно;  $\Delta \tau$  – время протекания реакции;  $V$  – объём реакционного пространства.

Скорость обратной реакции будет определяться следующим образом:

$$v_D = \frac{\Delta m_D}{\Delta \phi} \cdot \frac{1}{V}, \quad v_E = \frac{\Delta m_E}{\Delta \phi} \cdot \frac{1}{V}.$$

Поскольку скорость химической реакции – величина всегда положительная, и с учётом того, что изменение отношения количества вещества к объёму системы ( $\Delta m/V$ ) есть изменение концентрации вещества ( $\Delta c$ ), основное уравнение кинетики примет вид:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \phi}.$$

Скорость реакции, найденная по данному уравнению, называется **средней скоростью реакции**, так как здесь используется большой промежуток времени. Скорость реакции, вычисленная как дифференциал концентрации по времени, называется **истинной скоростью химической реакции**:

$$v = \pm \frac{dc}{d\phi}.$$

Как видно из предыдущих уравнений, скорость химической реакции зависит от текущей концентрации реагирующих веществ. Аналитически эта зависимость выражается **основным законом кинетики (законом действия масс)**:

$$v = k[A]^a [B]^b,$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;  $[A]$  и  $[B]$  – концентрации веществ  $A$  и  $B$  соответственно, в текущий момент времени;  $a$  и  $b$  – частные порядки реакции по веществу  $A$  и  $B$  соответственно.

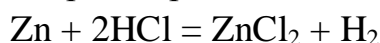
**Частные порядки по веществам** показывают, сколько молекул данного вещества принимает участие в элементарном акте взаимодействия. Под **элементарным актом реакции** понимают одну из её стадий, которая обуславливает скорость всей реакции и приводит к образованию продуктов взаимодействия. Для простоты расчётов можно принимать частные порядки, равные стехиометрическим коэффициентам.

Сумма частных порядков реакции по всем веществам называется **общим порядком реакции ( $n$ )**:

$$n = a + b.$$

Константа скорости реакции есть величина постоянная при данной температуре. Её физический смысл заключается в том, что она показывает скорость реакции при единичных концентрациях всех веществ. Значение константы скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов.

Для гетерогенных реакций, когда взаимодействие веществ происходит на поверхности какой-либо фазы, решающее влияние на скорость оказывает площадь контакта этих веществ. Следует отметить, что концентрация конденсированной (твёрдой) фазы в уравнение закона действия масс никогда не записывается. Например, для реакции



кинетическое уравнение по закону действия масс будет выглядеть следующим образом:  $v = k \cdot [\text{HCl}]^2$ .

Скорость химической реакции также зависит и от температуры. Для качественной оценки влияния температуры на скорость взаимодействия веществ можно использовать две зависимости: правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

**Правило Вант-Гоффа** формулируется следующим образом: при изменении температуры реакции на каждые 10 градусов скорость реакции изменяется в 2 – 4 раза. Математически это выражается следующим уравнением:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot 10^{\frac{T_2 - T_1}{\gamma}},$$

где  $v_{T_2}$  и  $v_{T_1}$  – скорости при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости, который для большинства реакций принимает значения от 2 до 4.

Для более точных расчётов кинетических параметров реакций в зависимости от температуры используют **уравнение Аррениуса**:

$$k_T = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель (кинетический фактор Аррениуса);  $E_a$  – энергия активации реакции;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль·К);  $T$  – термодинамическая температура.

**Энергия активации ( $E_a$ )** является одной из важнейших характеристик реакции и показывает количество энергии, которым должны обладать молекулы, вступающие в элементарный акт взаимодействия. Если реагирующие

молекулы обладают запасом энергии меньшим, чем энергия активации, то они не смогут вступить во взаимодействие.

Энергия активации любого процесса складывается из энергозатрат на разрыв химических связей в реагирующих молекулах, энергии образования новых химических связей, теплоты сопутствующих процессов (сублимация, возгонка, испарение, конденсация и др.) и некоторых других факторов.

Энергия активации зависит только от природы реагирующих веществ и присутствия катализаторов. Если энергия активации мала, то константа скорости будет высокой, а значит, высокой окажется и скорость реакции. Вещества, которые понижают энергию активации реакции, увеличивая тем самым её скорость, но сами в ней не участвуют, называются **катализаторами**.

Вещества, которые увеличивают энергию активации реакции, уменьшая тем самым её скорость, но сами в ней не участвуют, называются **ингибиторами**.

Катализаторы по их агрегатному состоянию принято подразделять на гомогенные и гетерогенные. Если катализатор находится в той же фазе, что и реагирующие вещества, то он будет являться гомогенным. Если катализатор находится в другой фазе по сравнению с реагирующими веществами, то он будет являться гетерогенным.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* штатив с пробирками; термометр; спиртовка.  
*Растворы:* тиосульфата натрия 1 н.; серной кислоты 2 н.

### *Опыт 1*

#### **Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химической реакции**

Взять 3 сухие микропробирки. Внести в первую 4, во вторую – 8, в третью – 12 капель 1 н. раствора тиосульфата натрия. Для получения равных объёмов во всех пробирках добавить в первую 8, во вторую – 4 капли дистиллированной воды. Таким образом, в пробирках получаются разные концентрации тиосульфата натрия. Условно обозначим их:  $c$  – первая пробирка,  $2c$  – вторая пробирка,  $3c$  – третья пробирка.

Добавить в первую пробирку одну каплю 2 н. раствора серной кислоты и начать отсчет времени от момента добавления кислоты до появления в растворе опалесценции, вызванной помутнением раствора в связи с выделением серы:



Аналогичные опыты проделать со второй и третьей пробирками. Данные опыта занести в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Номер опыта	Число капель р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель $\text{H}_2\text{O}$	Число капель $\text{H}_2\text{SO}_4$	Общий объём р-ра (число капель)	Относительная конц-я $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время течения реакции $\tau$ , с	Условная скорость реакции $\nu = 1/\tau$ , $\text{с}^{-1}$
1	4	8	1	13	$c$	...	...
2	8	4	1	13	$2c$	...	...
3	12	—	1	13	$3c$	...	...

Рассчитать условные скорости реакции во всех трёх случаях. Начертить график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ  $\nu = f(c)$ . Сделать выводы.

### Опыт 2

#### Влияние температуры на скорость реакции

Подготовить растворы для проведения опыта, для чего в четыре микропробирки поместить по 4 капли 2 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и по 8 капель дистиллированной воды. Пробирки со смесью поставить в штатив.

Наполнить на  $\frac{2}{3}$  объёма дистиллированной водой комнатной температуры стакан на 50 мл и поместить туда первую пробирку с раствором и термометр. Через несколько минут, когда температура воды и раствора в пробирке выровняются, записать показания термометра. Добавить в пробирку одну каплю 2 н. серной кислоты. Записать время от начала реакции до момента появления опалесценции раствора.

Поместить в стакан вторую пробирку с тиосульфатом натрия и нагреть воду до температуры на  $10^\circ\text{C}$  выше той, при которой находилась первая пробирка. Затем добавить в раствор каплю 2 н. серной кислоты и отметить время протекания реакции.

Аналогично поступить с третьей и четвёртой пробирками, каждый раз повышая температуру воды ещё на  $10^\circ\text{C}$ .

Полученные результаты занести в табл. 5.

Результаты опытов представить в виде графика, построенного в координатах  $\nu = f(t)$ . Сделать выводы о зависимости скорости от температуры.

По результатам опыта определить условную энергию активации данной реакции графическим способом, для чего необходимо составить вспомогательную таблицу (табл. 6).

Т а б л и ц а 5

Номер опыта	Температура $t, ^\circ\text{C}$	Время реакции $\tau, \text{c}$	Относительная скорость реакции $v = 1/\tau, \text{c}^{-1}$	Во сколько раз изменяется скорость реакции при повышении температуры на каждые $10 ^\circ\text{C}$
1				
2				
3				
4				

Т а б л и ц а 6

Номер опыта	Температура		$1/T$	Относительная скорость реакции $v, \text{c}^{-1}$ (см. табл. 4)	$\ln v$
	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$			
1					
2					
3					
4					

Используя полученные данные, построить график зависимости  $\ln v = f(1/T)$ . График должен представлять собой прямую линию, если точки разбросаны на координатном поле, то их необходимо усреднить для получения линейной зависимости.

Условная энергия активации реакции  $E_a$  определяется по следующей формуле:

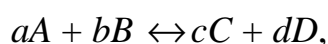
$$E_a = -R \cdot \text{tg } \alpha,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\text{tg } \alpha$  – тангенс угла наклона графика к оси абсцисс; определяется как отношение  $\frac{\Delta(\ln v)}{\Delta(1/T)}$ .

## Лабораторная работа № 8

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При взаимодействии веществ в замкнутом объеме наряду с химической реакцией между исходными соединениями (**прямая реакция**) по мере образования продуктов начинается химическое взаимодействие между ними (**обратная реакция**), в результате которой снова образуются исходные компоненты:



где  $A$  и  $B$  – исходные вещества,  $C$  и  $D$  – продукты реакции,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – стехиометрические коэффициенты,  $\rightarrow$  обозначает прямую реакцию,  $\leftarrow$  обозначает обратную реакцию.

Через определённое время, которое зависит от условий химической реакции, скорость прямой реакции (количество молекул продуктов реакции, образующихся в единицу времени) уменьшается, а скорость обратной реакции (количество молекул этих продуктов, прореагировавших в единицу времени с образованием исходных веществ) увеличивается.

После уравнивания скоростей реакций наступает состояние химического равновесия, обозначаемого по схеме реакции. Число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает изменяться при постоянных внешних условиях. Реакции, одновременно протекающие в двух направлениях, называются **обратимыми реакциями**.

Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной смеси, предвидеть и рассчитать максимальный выход продукта реакции, а также степень превращения исходных веществ в продукты.

Связь между равновесными концентрациями (или парциальными давлениями) веществ, участвующих в реакции, выражается законом действия масс, открытым в 1867 году Гильдбергом и Вааге. Для вышеприведенной реакции при  $T = \text{const}$

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

где  $K$  – константа равновесия.

Если  $K > 1$  – реакция смещена в сторону образования продуктов реакции. Если  $K = 1$  – количество веществ эквивалентно. Если  $K < 1$  – реакция смещена в сторону образования исходных веществ. Численные значения константы равновесия зависят от того, в каких величинах используются в уравнении взаимодействующие вещества. Это могут быть концентрации, парциальные давления, активности компонентов и т. д.

Константа равновесия реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса реакции следующим уравнением:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_T,$$

где  $\Delta G_T^\circ$  – энергия Гиббса реакции при постоянной температуре  $T$ , кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – термодинамическая температура, К;  $K_T$  – значение константы равновесия при постоянной температуре  $T$ .

Переход из одного равновесного состояния в другое называется смещением химического равновесия. Для качественного определения направления сдвига равновесия реакции используется **принцип Ле Шателье – Брауна**: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие. Например, при увеличении температуры системы равновесие процесса будет смещаться в сторону эндотермической реакции (идущей с поглощением теплоты), а при понижении – в сторону экзотермической (идущей с выделением теплоты). Если в реакции участвуют газы, например  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ , то увеличение общего давления в системе смещает равновесие в сторону прямой реакции образования аммиака, так как при этом происходит уменьшение числа молекул (4 моля газа в левой части уравнения и 2 моля газа – в правой).

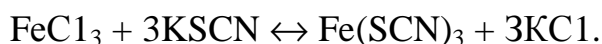
### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* штатив с пробирками; газовая горелка или спиртовка. Хлорид железа (III) кристаллический и 0,0025 н. раствор; роданид калия кристаллический и 0,0025 н. раствор; хлорид калия или хлорид аммония кристаллический; крахмал 0,3 %-й раствор; водный насыщенный раствор иода.

#### *Опыт 1*

#### **Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия**

Приготовить четыре пробирки. В одну из них налить приблизительно одну треть пробирки раствора хлорида железа (III) и добавить равный объем раствора роданида калия. Раствор перемешать. Получить равномерно окрашенный в красноватый цвет исходный раствор роданида железа (III). Разлить полученный раствор приблизительно поровну по всем четырем пробиркам, одну пробирку сохранить в качестве контрольной для сравнения. В растворе идет обратимая реакция



Роданид железа (III) придает раствору красную окраску, по изменению интенсивности которой можно судить об изменении концентрации роданида железа (III), т. е. о смещении равновесия вправо или влево.

Во вторую пробирку добавить микрошпателем кристаллик  $FeCl_3$ , в третью – кристаллик  $KSCN$ , в четвертую – несколько кристалликов  $KCl$ .

Отметить изменение интенсивности окраски в каждом случае, сравнивая с раствором в контрольной пробирке. Заполнить табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия
1	Контроль		
2			
3			
4			

Написать выражение константы равновесия данного обратимого процесса. Объяснить смещение равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ, применив принцип Ле Шателье – Брауна.

### *Опыт 2*

#### **Влияние изменения температуры на смещение химического равновесия**

Налить приблизительно половину пробирки раствора крахмала, добавить 2 капли раствора иода. Наблюдать появление синей окраски. После перемешивания отлить половину раствора в другую пробирку. Нагреть одну из них в пламени горелки, не доводя до кипения. Наблюдать изменение окраски раствора. Затем охладить эту же пробирку проточной водой из-под крана. Наблюдать появление синей окраски снова.

При взаимодействии крахмала с иодом образуется сложное соединение синего цвета (иод – крахмал). Эта реакция экзотермическая, ее можно представить следующей схемой:



Объяснить изменение окраски и смещение равновесия при нагревании и охлаждении, исходя из принципа Ле Шателье – Брауна.

### ***Лабораторная работа № 9***

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРОВ**

Как известно, вода является слабым электролитом, диссоциирующим по уравнению:





Для воды, а также для водных растворов любых электролитов произведение активных равновесных концентраций водородных и гидроксильных ионов – величина постоянная при данной температуре. Она называется **ионным произведением воды** и при 22 °С составляет  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ . Следовательно, для чистой воды можно записать:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Прибавление к воде кислоты или щелочи смещает ионное равновесие воды. Концентрации ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  изменяются. Однако произведение концентраций  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  остается постоянным и равным ионному произведению воды. Это дает возможность, зная концентрацию одного иона, вычислить концентрацию другого:

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; \quad [\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^]}.$$

Более удобно характеризовать кислотность и щелочность среды величинами, являющимися десятичными логарифмами концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , взятыми с обратными знаками. Эти величины называются **водородным (рН) и гидроксильным (рОН) показателями**.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]; \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

В нейтральной среде  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $\text{pH} = 7$ .

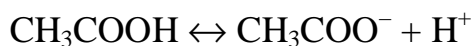
В кислой среде  $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $\text{pH} < 7$ .

В щелочной среде  $[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л;  $\text{pH} > 7$ .

Для определения кислотности или щёлочности среды используют индикаторы – вещества, которые меняют свою окраску в зависимости от рН среды. Это изменение происходит в определенном интервале рН, например, у метилового оранжевого (или кратко – метилоранжа) окраска от желтой до красной изменяется в интервале рН 4,4 – 3,1. При помощи индикаторов возможно определение рН раствора. Например, если в испытуемом растворе индикатор метилоранж желтеет, а лакмус краснеет, то рН раствора лежит между 4,4 – 5,0.

Для характеристики поведения слабых электролитов в растворах используют понятие **константы диссоциации слабого электролита**, которая, по своему смыслу, является константой равновесия процесса распада молекул этого электролита на ионы. Для слабых кислот она носит название **константы кислотности ( $K_a$ )**, а для слабых оснований – **константы основности ( $K_b$ )**.

Например, для процесса диссоциации уксусной кислоты



выражение константы кислотности примет вид

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Поскольку все слабые электролиты диссоциируют частично и обратимо, существует ещё одна характеристика глубины протекания этого процесса, она носит название **степени диссоциации** ( $\alpha$ ) и показывает отношение числа молекул, подвергшихся распаду на ионы  $N_i$ , к общему количеству молекул  $N_{\text{общ}}$ , введённых в раствор:

$$\alpha = \frac{N_i}{N_{\text{общ}}}$$

Степень диссоциации и константа диссоциации слабого электролита связаны между собой **уравнением разведения Оствальда**:

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

где  $c$  – молярная концентрация слабого электролита.

При малых значениях концентрации вещества и очень низкой степени диссоциации (т. е.  $c \rightarrow 0$  и  $\alpha \rightarrow 0$ ) уравнение разведения Оствальда можно упростить до вида

$$K_a \approx c\alpha^2$$

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* иономер (рН–метр); компаратор; колбы мерные на 50 мл – 2 шт.; стаканчики химические по 50 мл – 2 шт.; пипетки мерные на 5 мл; пробирки. Растворы: уксусная кислота 1 М; гидроксид натрия 0,05 М. Лакмус; метилоранж; фенолфталеин; универсальный индикатор.

#### Опыт 1

##### Окраска индикаторов в различных средах

В три пробирки налить по 1,5 – 2 мл (половина микропробирки) дистиллированной воды и добавить по 2 капли лакмуса. В одну пробирку добавить 2 капли 2 М HCl, в другую 2 капли 2 М NaOH. Наблюдать окраску лакмуса в нейтральной, кислой и щелочной средах. После выполнения опыта растворы вылить, посуду тщательно вымыть. Повторить опыт с использованием индикаторов фенолфталеина и метилоранжа. Окраску индикаторов записать в следующую табл. 8.

Индикатор	Среда		
	Кислая	Нейтральная	Щелочная
Лакмус			
Фенолфталеин			
Метилоранж			

### Опыт 2

#### Определение pH раствора уксусной кислоты

В мерной колбе на 50 мл приготовить 0,1 М раствор из 1 М уксусной кислоты. Для этого пипеткой на 5 мл набрать нужное количество 1 М уксусной кислоты в мерную колбу и долить до метки дистиллированной воды. Вычислить степень диссоциации 0,1 М раствора кислоты по формуле

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_M}},$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;  $K_a$  – константа кислотности, для уксусной кислоты  $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$ ;  $c_M$  – молярная концентрация кислоты.

Затем, используя значение  $\alpha$ , вычислить концентрацию ионов водорода  $[H^+]$  по формуле

$$[H^+] = \alpha \cdot c_M \cdot b,$$

где  $b$  – число ионов водорода, получающихся при диссоциации одной молекулы кислоты (для уксусной кислоты  $b = 1$ ). После этого рассчитать водородный показатель раствора pH.

Приготовленный раствор перелить в стаканчик вместимостью 50 мл и измерить величину pH на приборе. Сравнить измеренную величину pH и теоретически вычисленное значение. Вычислить относительную ошибку опыта.

### Опыт 3

#### Определение pH раствора NaOH

Приготовить 50 мл 0,005 М раствора из 0,05 М NaOH. Для этого пипеткой на 5 мл отобрать нужное количество 0,05 М NaOH в мерную колбу и долить до метки дистиллированной воды.

Вычислить активную концентрацию ионов  $OH^-$  в растворе по формуле

$$[OH^-] = \gamma_{OH^-} \cdot c_{NaOH}$$

Рассчитать активную концентрацию ионов водорода, а затем – теоретическое значение pH раствора.

Измерить значение водородного показателя приготовленного раствора на рН–метре. Вычислить относительную ошибку опыта.

## *Лабораторная работа № 10*

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ

**Электролиты** – химические соединения, которые в растворе полностью или частично диссоциируют на ионы. По величине степени диссоциации  $\alpha$  электролиты делятся на сильные и слабые.

К **сильным электролитам**, согласно теории Дебая–Гюккеля, относятся те вещества, для которых в растворе степень диссоциации  $\alpha$  больше 33 %. Вещества со степенью диссоциации меньше 33 % относятся к группе **слабых электролитов**.

Согласно теории электролитической диссоциации, в растворах слабых электролитов существует термодинамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Например, для уксусной кислоты:



Количественно это равновесие можно характеризовать константой равновесия, также являющейся и константой диссоциации.

Константа диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры.

Константа диссоциации может быть определена экспериментально различными способами. Наиболее распространенным методом является метод измерения электрической проводимости растворов.

Под **электрической проводимостью**  $L$  понимается величина, обратная сопротивлению  $R$ , и измеряют её в сименсах (См):

$$L = 1/R.$$

Различают удельную и эквивалентную электрические проводимости растворов электролитов.

**Удельной электрической проводимостью**  $\kappa$  (См/см) называют электрическую проводимость раствора, заключенного между электродами площадью 1 см с расстоянием между ними 1 см.

**Эквивалентная электрическая проводимость**  $l$  (См·см<sup>2</sup>/моль) – это электрическая проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалентов вещества между электродами, расстояние между которыми равно 1 см.

Эквивалентная и удельная проводимости связаны между собой соотношением:

$$L = \frac{\kappa \cdot 1000}{c}$$

Концентрированные растворы электролитов имеют малые значения электрической проводимости. С разбавлением растворов эта величина увеличивается, и при бесконечном разбавлении достигает максимального и постоянного для каждого электролита значения. Эта величина называется **эквивалентной электрической проводимостью при бесконечном разбавлении** ( $\lambda_{\infty}$ ). По уравнению Кольрауша она может быть вычислена следующим образом:

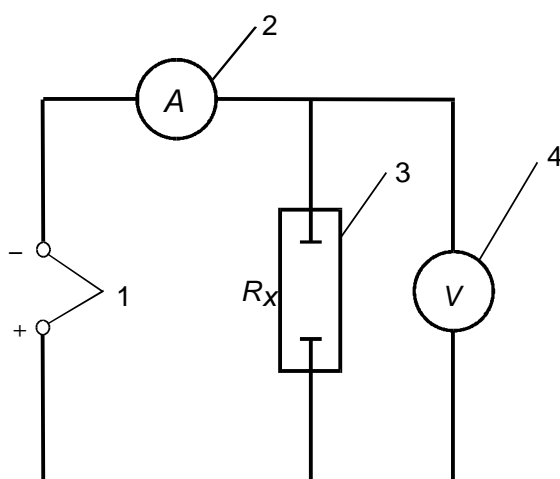


Рис. 4. Установка для определения электропроводности электролитов: 1 – полюса источника постоянного тока, 2 – амперметр, 3 – неизвестное сопротивление (раствор), 4 – вольтметр

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-},$$

где  $\lambda_{+}$  и  $\lambda_{-}$  – подвижности катиона и аниона соответственно,  $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$ .

Эквивалентная электрическая проводимость может быть использована для определения степени и константы электролитической диссоциации. Учитывая, что  $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$ , и используя уравнение Оствальда, получаем:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{\lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

### ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Принципиальная схема установки приведена на рис. 4.

Поскольку площадь электродов и расстояние между ними могут быть различными, а точно определить эти параметры прямым измерением довольно сложно, измерению электрической проводимости предшествует измерение константы прибора. В связи с этим удельная проводимость будет вычисляться как

$$L = \frac{R_x \cdot \mathcal{E}}{V_{\text{P-PA}} \cdot c \cdot l},$$

где  $R_x$  – сопротивление, вычисленное по закону Ома, согласно показаниям вольтметра и амперметра, Ом;  $\mathcal{E}$  – постоянная электродов, см<sup>3</sup>;  $V_{P-PA}$  – общий объем раствора, л;  $c$  – эквивалентная концентрация электролита, моль/л;  $l$  – высота электродов, погруженных в раствор, см.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* источник постоянного тока; амперметр; вольтметр; провода; электролитическая ячейка. Растворы: хлорида калия 0,01 М; уксусной кислоты 0,1 М.

### Опыт 1

#### Определение постоянной электродов

В чистый сосуд с электродами мерным цилиндром наливают 100 мл раствора КСl. Электроды должны быть погружены в раствор на 5 – 10 мм. При всех измерениях электрической проводимости объем жидкости в сосуде должен быть одним и тем же. Сосуд присоединяют к клеммам прибора и производят соответствующие измерения при комнатной температуре. Опыт повторяют 3 раза и берут среднее значение. Постоянную электродов вычисляют по формуле:

$$\mathcal{E} = \lambda_{\infty \text{ КСl}} / L.$$

Результаты измерений и вычислений заносят в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

№ п/п	Электрическая проводимость, $L$ , См	Средняя величина $L$ , См	Постоянная электродов $\mathcal{E}$ , см <sup>3</sup>
...	...	...	...

### Опыт 2

#### Определение электрической проводимости раствора

Измерение электрической проводимости исследуемых растворов проводится в том же стакане и с теми же электродами, для которых вычислена постоянная. Для исследования используется разбавленный раствор слабого электролита – уксусной кислоты с концентрацией 0,1 М.

В стакан наливают мерным цилиндром 100 мл раствора электролита, погружают электроды и подключают их к клеммам прибора; производят замер 3 раза. Далее из стакана отливают 50 мл раствора и добавляют в него с помощью мерного цилиндра 50 мл дистиллированной воды (т.е. разбавляют

вдвое). Измерения повторяют, разбавляя раствор в 2, 4, 8, 16 раз. Данные опытов заносят в табл. 10.

Т а б л и ц а 10

№	$c_n$ , МОЛЬ/Л	$L$ , СМ	$\lambda$ , СМ·СМ <sup>2</sup> /МОЛЬ	$\lambda_{\text{СРЕДН}}$	$K_a$
...	...	...	...	...	...

Затем вычисляют среднее значение константы диссоциации и определяют погрешность эксперимента.

## *Лабораторная работа № 11*

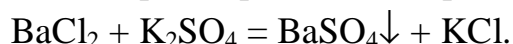
### НАПРАВЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ ИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Направление обменной реакции между двумя электролитами в растворе определяется возможностью образования между их ионами:

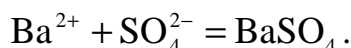
- 1) малорастворимого соединения, выпадающего в осадок, например, BaSO<sub>4</sub>;
- 2) слабодиссоциированного соединения (CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>S и др.) или устойчивой комплексной частицы ([SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> и др.);
- 3) газа (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и др.).

В уравнениях таких реакций слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а сильные электролиты – в виде их ионов.

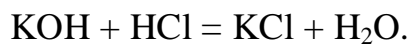
Например, при взаимодействии какой-либо растворимой соли бария с серной кислотой или её растворимой солью направление реакции определяется образованием осадка малорастворимого электролита – сульфата бария.



Ионная форма уравнения имеет вид:



При нейтрализации сильной кислоты сильным основанием сущность процесса сводится к образованию из ионов водорода и гидроксид-ионов слабого электролита – воды.



Ионная форма уравнения имеет вид:



### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* штатив с пробирками. Растворы: соляной кислоты 2 н. и 1 н.; серной кислоты 2 н., 4 н. и 1:1; уксусной кислоты 2 н. и 1 н.;

гидроксида натрия 2 н. и 4 н.; хлорида бария 0,5 н.; силиката натрия 0,5 н.; ацетата натрия 2 н.; хлорида аммония 0,5 н.; карбоната натрия 0,5 н.; хлорида железа (III) 0,5 н.

### *Опыт 1*

#### **Образование малорастворимых веществ**

В три пробирки налить по 3 капли следующих растворов: в первую – хлорида железа (III), во вторую – силиката натрия, в третью – разбавленной серной кислоты. Добавить в них по 3 капли растворов: в первую гидроксида натрия, во вторую – соляной кислоты, в третью – хлорида бария. Наблюдать выпадение осадков во всех трех пробирках. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения протекающих реакций.

### *Опыт 2*

#### **Образование слабых кислот и оснований**

В 2 пробирки налить по 7 капель: в первую – раствора ацетата натрия, во вторую – хлорида аммония. Добавить в первую пробирку несколько капель серной кислоты (1:1), содержимое перемешать стеклянной палочкой и слегка нагреть. Определить по запаху, что реакция протекает в сторону образования слабой уксусной кислоты. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции.

Во вторую пробирку добавить несколько капель раствора щёлочи, содержимое подогреть. Определить по запаху выделение аммиака. Написать молекулярное и ионное уравнения реакции, протекающей в сторону образования слабого основания – гидроксида аммония и уравнение распада на аммиак и воду.

### *Опыт 3*

#### **Реакции нейтрализации**

Налить в 2 пробирки по 6 капель гидроксида натрия (или калия) и добавить по 1 капле фенолфталеина. Что наблюдается? Под влиянием каких ионов фенолфталеин окрасился в красный цвет? В одну пробирку добавить по каплям раствор соляной (или серной) кислоты, во вторую – раствор уксусной кислоты до обесцвечивания раствора. Почему растворы стали бесцветными? Чем объяснить исчезновение гидроксид-ионов при добавлении кислоты? В каком случае обесцвечивание раствора наступило быстрее?

Написать молекулярное и ионное уравнения реакции нейтрализации щелочи соляной и уксусной кислотами. Почему равновесие ионного процесса



смещается в сторону образования воды при наличии в левой части малодиссоциированных молекул уксусной кислоты?

### *Опыт 4*

#### **Образование летучих продуктов реакции**

Налить в 2 пробирки по 6 капель раствора карбоната натрия (соды). Для проверки наличия в растворе ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в одну из пробирок добавить несколько капель хлорида кальция. Какое вещество выпало в осадок? Написать уравнение реакции.

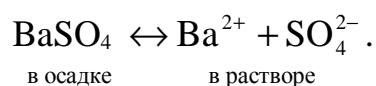
Во вторую пробирку добавить несколько капель серной кислоты (1:1) и наблюдать выделение газа. Пробирку слегка подогреть. После окончания выделения газа в данную пробирку добавить несколько капель раствора хлорида кальция. Почему в данном случае не выпадает осадок  $\text{CaCO}_3$ ?

Написать уравнение реакции взаимодействия соли с серной кислотой.

## ***Лабораторная работа № 12***

### **ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ**

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита устанавливается равновесие между осадком и ионами электролита, находящимися в растворе, например:



Поскольку данный процесс является равновесным, то для его характеристики можно использовать константу равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}.$$

Активность твёрдого сульфата бария, как и любого соединения, находящегося в твёрдой фазе гетерогенной системы, есть величина постоянная, таким образом, произведение  $K_c \cdot [\text{BaSO}_4]$  тоже является константой. Отсюда следует, что произведение равновесных активных концентраций ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  представляет собой постоянную величину при данной температуре. Она называется **произведением растворимости** и обозначается  $\text{PP}$

$$\text{PP}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}].$$

В растворе малорастворимого электролита концентрация ионов ничтожно мала, и при этом коэффициент активности каждого иона стремится

к единице, следовательно, активная концентрация становится равной молярной концентрации. Для сильноразбавленных водных растворов при стандартных условиях можно принять их плотность равной плотности растворителя, т. е. воды ( $\rho = 1$  г/мл), тогда молярная концентрация будет равна молярной концентрации раствора. Вследствие этого уравнение произведения растворимости примет вид:

$$PP_{\text{BaSO}_4} = c_{M \text{Ba}^{2+}} \cdot c_{M \text{SO}_4^{2-}}.$$

При увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе произведение концентраций ионов (ПК) в этом растворе становится больше ПР. При этом равновесие между твёрдой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка. Таким образом, *условием образования осадка является превышение произведения концентрации ионов над его произведением растворимости.*

Поскольку ПР является по своей сути константой равновесия, а значит не зависит от текущих концентраций ионов, то увеличение концентрации одного из ионов в растворе приводит к уменьшению растворимости всего соединения.

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* штатив с пробирками. Растворы: сероводорода (насыщенный); азотной кислоты 2 н.; соляной кислоты 2 н.; уксусной кислоты 2 н.; хлорида натрия 0,5 н.; сульфата натрия 0,5 н.; карбоната натрия 0,5 н.; сульфата меди (II) 0,5 н.; сульфата железа (II) 0,5 н.; сульфата магния 0,5 н.; нитрата свинца (II) 0,5 н.; хромата калия 0,5 н.; хлорида аммония 2 н.; сульфида аммония 0,5 н.; сульфата марганца (II) 0,5 н.; хлорида калия (насыщенный); хлорида натрия (насыщенный); хлората калия (насыщенный).

### Опыт 1

#### Условия выпадения осадка

В 2 пробирки внести по 3 капли раствора сульфата марганца (II). Затем в одну пробирку добавить 3 капли сероводородной воды, а в другую – столько же раствора сульфида аммония. Обратить внимание на выпадение осадка в одной из пробирок.

Написать уравнения реакций в ионном виде. Объяснить, в чем заключаются условия выпадения осадка по правилу произведения растворимости.

Пользуясь этим правилом, сделать вывод, почему в одной из пробирок выпадает осадок, а в другой – нет.

### *Опыт 2*

#### **Влияние одноименных ионов на выпадение осадка**

В 2 пробирки налить по 7 – 8 капель насыщенного раствора хлората калия. В одну пробирку добавить 4 капли насыщенного раствора хлорида калия, в другую – столько же хлорида натрия. В каком случае появляются блестящие кристаллики хлората калия?

Написать выражение произведения растворимости для хлората калия и объяснить на основе условия выпадения осадков появление осадка  $KClO_3$  в одной пробирке и его отсутствие в другой. Увеличилась или уменьшилась при этом растворимость хлората калия?

### *Опыт 3*

#### **Последовательность выпадения осадков малорастворимых солей**

В одной пробирке получить осадок сульфата свинца (II) путем взаимодействия трёх капель раствора сульфата натрия с тремя каплями раствора свинца (II). В другой пробирке получить осадок хромата свинца (II) смешиванием трех капель раствора хромата калия с тремя каплями раствора нитрата свинца (II). Отметить цвет выпавших осадков.

В третью пробирку внести по 3 капли тех же растворов сульфата натрия и хромата калия, перемешать и добавить две капли нитрата свинца (II). Определить по цвету, какое вещество выпало в осадок в первую очередь: сульфат свинца (II) или хромат свинца (II). Написать величины ПР обеих солей и объяснить последовательность выпадения в осадок солей свинца.

### *Опыт 4*

#### **Условие растворения осадков в результате химического взаимодействия**

Получите в двух пробирках гидроксид магния путем взаимодействия двух капель сульфата магния с двумя каплями гидроксида натрия. В первую пробирку добавить по каплям 2 н. раствор соляной кислоты до полного растворения осадка. Записать число капель. Во вторую пробирку добавить по каплям 2 н. раствор хлорида аммония до полного растворения осадка. Записать число капель.

В чем заключается условие растворения осадка по принципу ПР? Пользуясь этим правилом, объяснить растворение гидроксида магния и хлорида аммония в соляной кислоте. В каком случае растворение проходит легче? Почему?

### *Опыт 5*

#### **Влияние величины произведения растворимости электролита на его способность к химическому взаимодействию**

В одну пробирку влить 2 капли раствора сульфата железа (II), а в другую – две капли раствора сульфата меди (II). В каждую пробирку добавить по 2 капли раствора сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадка. Написать уравнения реакций получения сульфидов железа и меди. К осадку сульфидов добавить 6 – 7 капель 2 н. раствора соляной кислоты. Какой из сульфидов растворяется? Почему? Написать уравнение реакции в ионной форме. Почему другой сульфид не растворяется в соляной кислоте?

### *Опыт 6*

#### **Получение одних малорастворимых соединений из других**

Налить в пробирку 2 капли раствора нитрата свинца (II) и 3 капли раствора сульфата натрия. Осадок какого вещества образовался? Написать ионное уравнение реакции. После отстаивания слить жидкость и к осадку добавить 4 капли раствора сульфида аммония. Содержимое перемешать. Как изменился цвет осадка? Почему? Какое вещество образовалось?

С помощью величин ПР объяснить переход одного осадка в другой.

## ***Лабораторная работа № 13***

### **ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ**

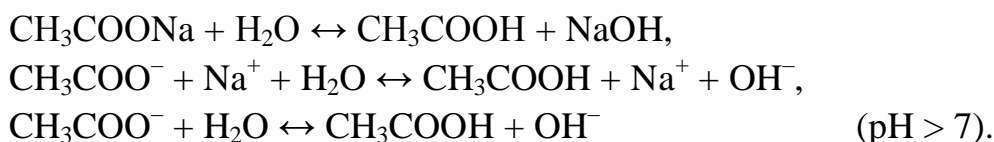
При растворении многих солей в воде образующиеся при диссоциации ионы способны вступать во взаимодействие с молекулами воды. При этом происходит смещение равновесия при диссоциации воды, связывание ионов  $H^+$  или  $OH^-$ , в результате чего изменяется рН раствора.

В общем случае процесс обмена ионами между водой и растворёнными в ней солями называется **гидролизом**.

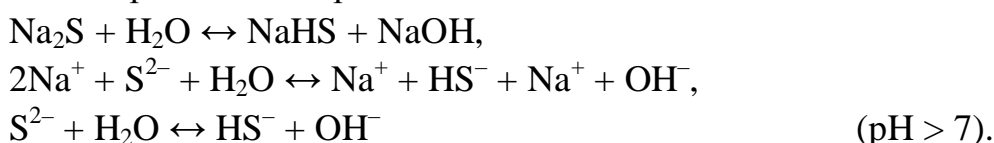
Существует несколько видов гидролиза солей.

1. Гидролиз солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой (например:  $CH_3COONa$ ,  $K_2SO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2S$ ).

Гидролиз этих солей обусловлен связыванием ионов водорода в слабый электролит. Так, гидролиз ацетата натрия может быть представлен уравнениями:



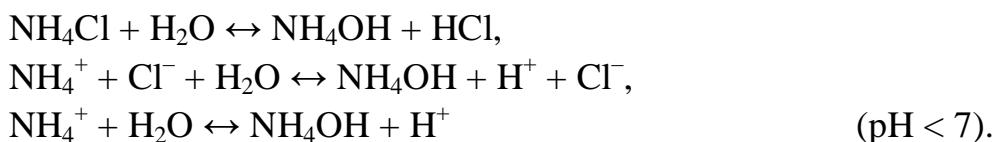
Соли, образованные слабой многоосновной кислотой, гидролизуются ступенчато. Гидролиз протекает в значительно большей мере по первой ступени. Это приводит к образованию кислых солей.



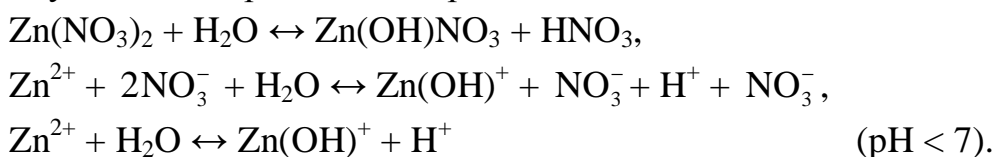
Растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, имеют щелочную реакцию среды.

2. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой (например:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ).

Гидролиз этих солей обусловлен связыванием гидроксид-ионов в слабый электролит. Так, гидролиз хлорида аммония может быть представлен уравнениями:



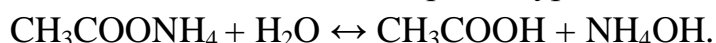
Соли, образованные слабым многокислотным основанием, гидролизуются ступенчато. Процесс гидролиза протекает в большей мере по первой ступени, что приводит к образованию основных солей:



Растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию среды.

3. Гидролиз солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой.

Соли этого типа гидролизуются наиболее сильно, так как их ионы одновременно связывают ионы водорода и гидроксид-ионы воды. Например, гидролиз ацетата аммония может быть выражен уравнением:



Соли, образованные слабыми многокислотными основаниями и слабыми многоосновными кислотами, гидролизуются необратимо:



поэтому не могут быть получены водные растворы таких солей, как  $\text{Al}(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  и др.

В зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся при гидролизе кислоты и основания растворы солей этого типа могут иметь слабокислую или слабощелочную среду реакции, т.е.  $\text{pH} \approx 7$ .

4. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой (например:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  и др.), гидролизу не подвергаются, так как при их растворении взаимодействия ионов этих солей с водой не происходит. Поэтому в растворах этих солей  $\text{pH} = 7$ , т. е. реакция среды остаётся нейтральной.

### **ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ**

*Приборы и реактивы:* спиртовка; микрошпатель. Растворы: карбоната натрия 0,2 н.; хлорида цинка 0,1 н.; нитрата натрия 0,2 н.; гидрокарбоната натрия 0,2 н.; сульфата алюминия 0,1 н.; сульфата меди (II) 0,2 н.; соляной кислоты (концентрированная). Ацетат натрия кристаллический; вода дистиллированная; фенолфталеин; лакмус.

#### *Опыт 1*

##### **Изучение различных видов гидролиза**

В 4 пробирки налить по 10 капель: в первую – дистиллированной воды, во вторую – раствора карбоната натрия, в третью – раствора хлорида цинка, в четвёртую – раствора нитрата натрия. В каждую добавить по 1 капле лакмуса.

Сравнить окраску индикатора в воде и растворах солей. Какие из испытуемых растворов подверглись гидролизу? Написать уравнения реакций. Объяснить, чем обусловлена реакция среды в каждом случае.

#### *Опыт 2*

##### **Сравнение гидролиза кислых и средних солей**

В одну пробирку поместить 3 – 4 капли карбоната натрия, в другую – такое же количество раствора гидрокарбоната натрия. В обе пробирки добавить по одной капле фенолфталеина. Обратить внимание на различие

окраски. Отсутствие окраски в растворе гидрокарбоната натрия говорит о незначительной степени гидролиза этой соли. Малиновое окрашивание раствора карбоната натрия указывает на гидролиз этой соли по первой ступени.

Составить молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза карбоната натрия с образованием кислой соли. Сделать вывод о возможности образования кислых солей при гидролизе.

### *Опыт 3*

#### **Получение и гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты**

В пробирку внести 5 – 7 капель раствора сульфата алюминия и такое же количество раствора карбоната натрия. Отметить образование осадка гидроксида алюминия и выделение оксида углерода (IV). Составить молекулярные и молекулярно-ионные уравнения всех протекающих в опыте процессов.

Проверить, входит ли карбонат алюминия в состав осадка. Для этого подействовать концентрированным раствором соляной кислоты. Что наблюдается? Сделать вывод.

### *Опыт 4*

#### **Зависимость степени гидролиза от температуры**

В пробирку внести 1 микрошпатель ацетата натрия, 5 – 7 капель дистиллированной воды и две капли фенолфталеина. Пробирку с раствором нагреть на спиртовке. Отметить изменение окраски раствора. Охладить раствор и отметить его обесцвечивание.

Составить уравнение гидролиза ацетата натрия при нагревании. Сделать вывод об обратимости процесса гидролиза.

### *Опыт 5*

#### **Образование основных солей при гидролизе**

В пробирку внести 5 – 7 капель раствора сульфата меди (II) и приливать по каплям раствор карбоната натрия до образования светло-зеленого осадка основной соли меди (II). Отметить выделение оксида углерода (IV).

Составить молекулярные и молекулярно-ионные уравнения всех протекающих в опыте процессов.

## Лабораторная работа № 14

### ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Под **дисперсной системой** понимают гетерогенную систему, представляющую собой скопление большого числа мелких частиц одной фазы (**дисперсной фазы**), более или менее равномерно распределённых по объёму другой фазы (**дисперсионной среды**).

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой твёрдое тело, то такую систему называют **коллоидным раствором**, или **золем**. В данном типе системы дисперсная фаза образует мицеллы.

**Мицелла** – это скопление правильно расположенных агрегатов, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами. На рис. 5 приведено строение мицеллы хлорида серебра в растворе, содержащем избыток хлорида калия.

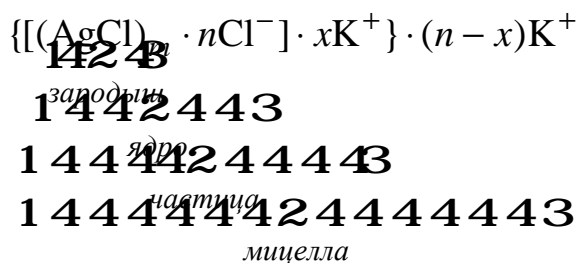


Рис. 5. Строение мицеллы хлорида серебра

Образование мицелл в коллоидных растворах описывается **правилом Панета–Фаянса**: на поверхности зародыша предпочтительно сорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решётку или образующие с ионами, входящими в состав кри-

сталлической решётки, наиболее труднорастворимые соединения (т. е. изоморфные ионы). Данные ионы называются **потенциалопределяющими**.

Все дисперсные системы имеют определённые границы устойчивости и могут быть дестабилизированы действием магнитного, электрического, гравитационного полей или введением в раствор какого-либо вещества. Разрушение дисперсных систем под действием внешних факторов, приводящее к агрегации мицелл, называется **коагуляцией**.

Для характеристики коагуляции под воздействием химических веществ используют параметр, называемый **порогом коагуляции**, являющийся минимальной концентрацией электролита-коагулятора в системе, вызывающей коагуляцию.

Коагуляционные свойства ионов подчиняются **правилу Шульце–Гарди**: количество электролита, введенного в раствор и способного вызвать коагуляцию данной дисперсной системы, обратно пропорционально заряду иона, разрушающего двойной электрический слой. Таким



образом, чем выше заряд иона, тем меньше его потребуется, чтобы вызвать разрушение структуры коллоидного раствора. Например, для коагуляции золя хлорида серебра в избытке хлорида калия соли алюминия потребуется меньше, чем соли кальция, и намного меньше, чем соли натрия.

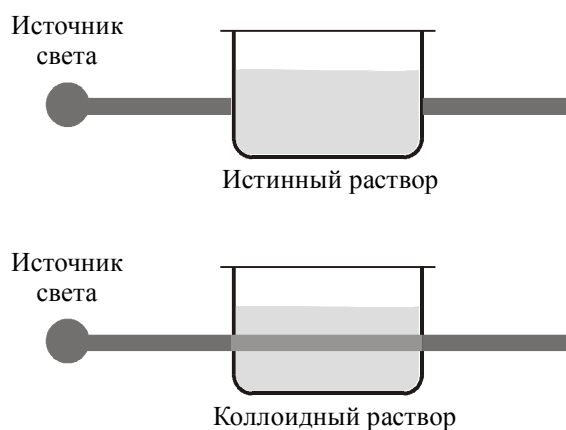


Рис. 6. Эффект Тиндаля

Особым отличием коллоидных растворов от истинных является наблюдение **конуса Тиндаля** (или **эффекта Тиндаля**). Он заключается в следующем: при прохождении луча света через истинный раствор не наблюдается следа этого луча в объеме раствора, а при прохождении его через коллоидный раствор наблюдается видимый след луча, как это показано на рис. 6.

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы.* Колбы конические объемом 200 мл – 3 шт.; пипетка на 1 мл; фотоэлектроколориметр (ФЭК). Растворы: перманганата калия 1,5%-й; тиосульфата натрия 1%-й; хлорида натрия 0,01 М; хлорида цинка 0,01 М; хлорида алюминия 0,01 М. Вода дистиллированная.

#### Опыт 1

##### Получение золя оксида марганца (IV)

В коническую колбу с помощью пипетки вносят 1 мл 1,5%-го раствора  $\text{KMnO}_4$  и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Затем по каплям при непрерывном перемешивании добавляют 1,5 – 2 мл 1%-го раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Дать золю отстояться в течение 5 мин. Затем помещают его в кювету и наблюдают прохождение света на ФЭКе. Если в растворе после отстаивания выпал осадок или эффект Тиндаля не наблюдается, то опыт следует переделать.

При описании результатов эксперимента привести ПР  $\text{MnO}_2$  и написать строение мицеллы, учитывая, что перманганат калия в избытке.

## Опыт 2

### Изучение коагуляционных свойств различных солей

Полученный в предыдущем опыте золь диоксида марганца разделите на три равные части и к каждой прибавьте 0,01М раствор NaCl, CaCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub> соответственно до начала выпадения осадка. Запишите количества добавленных растворов и отобразите результаты опыта в виде графика в координатах  $V_{p-pA} = f(z)$ , где  $z$  – заряд иона коагулянта. Напишите уравнения реакций, происходящих при разрушении ДЭС.

## Лабораторная работа № 15

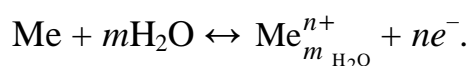
### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

**Электрохимические процессы** – это гетерогенные окислительно-восстановительные процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока или протекающие под воздействием электрического тока на границе раздела: электрод – раствор или расплав электролита. Электрохимические реакции протекают в химических источниках электрической энергии: гальванических элементах, аккумуляторах, топливных элементах, при электрохимической коррозии металлов и сплавов, в процессах электролиза и др.

При погружении металла в раствор электролита, содержащий ионы этого металла, на границе раздела «металл – раствор» устанавливается подвижное равновесие:



или, с учетом гидратации ионов:



Этому равновесию соответствует определенный скачок потенциала, называемый **равновесным электродным потенциалом**. Электродный потенциал можно вычислить по **уравнению Нернста**:

$$\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = \varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где  $\varphi_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$  – стандартный электродный потенциал, В;  $n$  – количество электронов в электродной реакции;  $a_{\text{Me}^{n+}}$  – активная концентрация ионов металла, моль/л.

Активная концентрация иона может быть рассчитана по формуле

$$a_{\text{Me}^{n+}} \approx c_M \cdot \gamma,$$

где  $c_M$  – молярная концентрация электролита, моль/л;  $\gamma$  – коэффициент активности иона.

Стандартные потенциалы металлических электродов определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно принят равным нулю. Если концентрация ионов отличается от стандартных условий, потенциал водородного электролита может быть вычислен по уравнению Нернста. Для растворов слабых электролитов

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}} = 0,059 \cdot \lg [\text{H}^+].$$

Если известен рН раствора, то потенциал водородного электрода может быть рассчитан по формуле

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}} = -0,059 \cdot \text{pH}.$$

Из двух любых электродов, имеющих различные потенциалы, можно составить гальваническую цепь или собрать гальванический элемент. Конструктивно гальванический элемент можно представить как систему, состоящую из двух электродов, погруженных в раствор электролитов. Для замыкания внутренней электрической цепи растворы соединяют электролитическим мостиком. Внешняя цепь замыкается металлическим проводником. Измерительные приборы включаются во внешнюю цепь.

Разность потенциалов катода и анода при силе тока во внешней цепи близкой к нулю составляет электродвижущую силу (ЭДС) элемента

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}}.$$

Вычислив по уравнению Нернста потенциалы катода и анода, можно рассчитать теоретическое значение ЭДС элемента.

При работе гальванического элемента на аноде протекают реакции окисления, на катоде — восстановления.

### **ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ**

*Приборы и реактивы.* Потенциометр; медная и цинковая пластины; мерные колбы на 50 мл – 2 шт.; мерные цилиндры на 10 мл – 2 шт. Растворы: сульфата цинка 0,05 М; сульфата меди (II) 0,1 М и 0,05 М.

## Опыт 1

### Определение ЭДС цинк–медного гальванического элемента

Приготовить 0,005 М раствор  $ZnSO_4$  путем разбавления 0,05 М раствора этой соли и, соответственно, раствор 0,1 М  $CuSO_4$  разбавлением 0,5 М раствора. Растворы готовить следующим образом. Отмерить пипеткой или мерным цилиндром расчетное количество раствора сульфата цинка, перенести в мерную колбу на 50 мл, довести дистиллированной водой до метки и перемешать. Аналогично приготовить и раствор сульфата меди. Растворы солей цинка и меди налить отдельно в стаканчики на 50 мл.

Собрать гальванический элемент, как показано на рис. 7. Для этого погрузите цинковую пластину в раствор сульфата цинка, а медную – в раствор сульфата меди. Для замыкания внутренней цепи элемента солевой мостик в виде изогнутой трубки с гелем, содержащим хлорид калия, опустить в раствор солей. Электроды с помощью проводов подключить к высокоомному входу потенциометра. Измерить разность потенциалов электродов, которая должна соответствовать практическому значению ЭДС элемента.

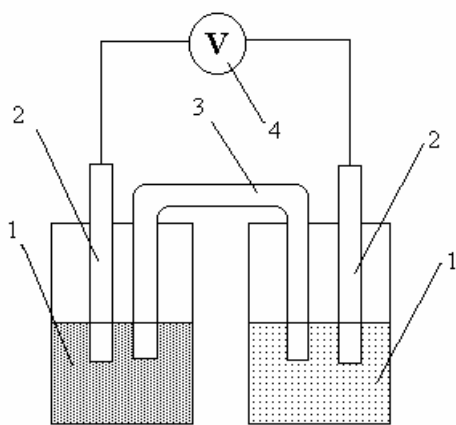


Рис. 7. Цинк–медный гальванический элемент:  
1 – стаканы с раствором электролита, 2 – электроды, 3 – солевой мостик, 4 – вольтметр

Рассчитать теоретическое значение ЭДС данного элемента по уравнению Нернста, учитывая, что коэффициент активности ионов цинка в 0,005 М растворе сульфата цинка  $\gamma = 0,48$ , а коэффициент активности ионов меди в 0,1 М растворе сульфата меди  $\gamma = 0,16$ . Рассчитать относительную ошибку опыта. Написать схему гальванического элемента и уравнения электродных реакций.

## Опыт 2

### Определение ЭДС концентрационного гальванического элемента

Приготовить 0,01 М раствора сульфата меди (II) из 0,05 М раствора. Для этого расчётное количество 0,05 М раствора сульфата меди (II) отмерить пипеткой или мерным цилиндром, перенести в мерную колбу на 50 мл и до-

вести до метки дистиллированной водой. В качестве второго раствора взять приготовленный в предыдущем опыте 0,1 М раствор сульфата меди (II). Оба раствора налить в стаканчики на 50 мл и собрать гальванический элемент, используя в качестве электродов две медные пластины. Измерить практическое значение ЭДС элемента. Рассчитать потенциал медного электрода в растворе с меньшей концентрацией, учитывая, что коэффициент активности ионов для 0,01 М раствора сульфата меди (II)  $\gamma = 0,43$ . Потенциал медного электрода в 0,1 М растворе сульфата меди взять из первого опыта. Сопоставить величины двух медных электродов. Определить анод и катод. Рассчитать теоретическое значение ЭДС. Вычислить относительную ошибку опыта. Написать схему гальванической цепи. Составить уравнения реакций. Сделать вывод о том, до каких пор возможна работа гальванического элемента.

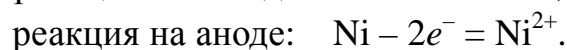
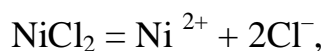
## *Лабораторная работа № 16*

### ЭЛЕКТРОЛИЗ

**Электролизом** называют окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита.

Электролиз осуществляют с помощью источников постоянного тока в устройствах, называемых электролизерами. Электрод, соединённый с отрицательным полюсом источника тока, называют **катодом**, а электрод, подключённый к положительному полюсу, – **анодом**. На аноде протекают реакции окисления, на катоде – восстановления.

Процессы электролиза могут проходить с растворимым или нерастворимым анодом. Металл, из которого сделан анод, непосредственно участвует в реакции окисления, т. е. отдаёт электроны и в виде ионов переходит в раствор или расплав электролита. Типичным случаем электролиза с растворимым анодом является электролиз водного раствора соли, содержащей ион металла, из которого изготовлен анод. Например, электролиз раствора  $\text{NiCl}_2$  с никелевым анодом:



Нерастворимые аноды сами не принимают непосредственное участие в окислительном процессе, а являются только переносчиками электронов. В

качестве нерастворимых анодов могут быть использованы графит, инертные металлы, такие как платина, иридий и др. На нерастворимых анодах идёт реакция окисления какого-либо восстановителя, находящегося в растворе.

Отрицательные ионы окисляются на аноде в определённой последовательности. По активности к окислению аниона могут быть расположены в ряд:  $S^{2-}$ ,  $J^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $(H_2O)$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ .

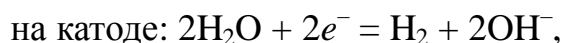
При характеристике катодных реакций следует иметь в виду, что последовательность восстановления ионов металлов зависит от положения металла в ряду напряжений и от концентрации их в растворе. Если в растворе одновременно находятся ионы двух или нескольких металлов, то в первую очередь восстанавливаются ионы того металла, который имеет более положительный потенциал. Если потенциалы двух металлов близки, то наблюдается совместное выделение двух металлов, т.е. образуется сплав. В водных растворах на катоде совместно с такими металлами, как цинк, хром, марганец и др. может восстанавливаться также водород. В растворах, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов (стандартный потенциал которых отрицательнее, чем  $-1,5$  В), на катоде при электролизе выделяется только водород.

Примеры электролиза с нерастворимым анодом.

#### 1. Электролиз раствора хлорида калия



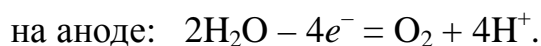
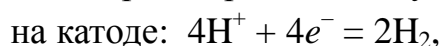
Под действием электрического поля ионы калия будут двигаться к катоду, но восстанавливаться не будут, так как потенциал калия очень отрицателен ( $\varphi = -2,9$  В). В этом случае на катоде будет восстанавливаться водород из воды. На аноде будут окисляться ионы хлора:



#### 2. Электролиз раствора серной кислоты



Из положительных ионов в растворе содержатся только ионы водорода. Они и будут восстанавливаться на катоде. Ионы  $SO_4^{2-}$  окисляться на аноде не будут, так как сера в кислотном остатке находится в высшей степени окисления. В водном растворе в этом случае на аноде идёт окисление воды:



Суммарная реакция электролиза:  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

Таким образом, при электролизе раствора серной кислоты на электродах идёт разложение воды.

Количество окисленного или восстановленного на электродах вещества может быть рассчитано согласно **закону Фарадея**:

$$m = \frac{M_{\text{Э}}}{F} \cdot I \cdot \tau,$$

где  $m$  – масса вещества, г;  $M_{\text{Э}}$  – эквивалентная масса, г/моль;  $I$  – сила тока, А;  $\tau$  – время, с;  $F$  – число Фарадея,  $F = 96480$  Кл/моль.

Если при электролизе на электродах выделяются вещества в газообразном состоянии, то объём можно подсчитать по формуле

$$V = \frac{V_{\text{Э}}}{F} \cdot I \cdot \tau,$$

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

### ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* выпрямитель тока; магазин сопротивлений; амперметр; штатив; зажимы; соединительные провода; графитовые электроды; сушильный шкаф; весы; образцы медной проволоки диаметром 2 мм; никелевый анод; электролизер. Раствор электролита для никелирования: сульфат никеля 0,5 М, хлорид никеля 0,2 М, борная кислота 0,5 М. Раствор для обезжиривания: гидроксид натрия 0,5 М, карбонат натрия 0,25 М, ортофосфат натрия 0,1 М. Раствор для активации: серная кислота 0,1 М. Растворы: хлорида натрия 0,1 М; сульфата натрия 0,1 М; сульфата меди (II) 0,1 М; иодида калия 0,1 М. Фенолфталеин; лакмус.

### Опыт 1

#### Электролиз раствора хлорида натрия

Закрепить электролизер, которым служит U-образная стеклянная трубка, на штативе. Налить в неё на  $\frac{2}{3}$  объёма раствор хлорида натрия. Вставить в оба отверстия трубки электроды и включить постоянный ток напряжением 4 – 6 В. Электролиз вести 3 – 5 мин.

После этого добавить в раствор к катоду несколько капель фенолфталеина, а в раствор к аноду несколько капель раствора иодида калия. Наблюдать окрашивание раствора у катода и у анода. Какие процессы проходят на катоде и на аноде? Написать уравнения реакций, происходящих на катоде и на аноде. Как изменился характер среды в растворе у катода?

## *Опыт 2*

### **Электролиз раствора сульфата натрия**

В электролизер налить раствор сульфата натрия. В раствор к катоду и к аноду прилить несколько капель нейтрального лакмуса. Включить ток и через 3 – 5 мин наблюдать изменение окраски электролита в прикатодном и в прианодном пространстве.

Написать уравнения реакций, происходящих на катоде и на аноде. Как изменился характер среды в прикатодном и прианодном пространстве раствора?

## *Опыт 3*

### **Электролиз раствора сульфата меди (II)**

В электролизер налить раствор сульфата меди (II). Пропустить ток в течение 5 – 10 мин до появления заметного слоя розовой меди на катоде. Составить уравнение электродных реакций.

## *Опыт 4*

### **Электролиз раствора сульфата меди (II) с использованием растворимого анода**

Использовать электролизер с раствором и электродами после третьего опыта. Переключить полюса электродов на клеммах источника тока. После этого электрод, который был катодом, теперь будет являться анодом, а электрод, бывший анодом, будет катодом. Таким образом, электрод, покрытый в предыдущем опыте медью, будет выполнять в данном опыте роль растворимого анода. Электролиз проводить до полного растворения меди на аноде.

Что происходит на катоде? Написать уравнения реакций.

## *Опыт 5*

### **Электролитическое осаждение никелевых покрытий**

Собрать установку для электролиза. Использовать в качестве источника питания выпрямитель постоянного тока. В электрическую цепь включить магазин сопротивлений и амперметр. Анод подключить к положительному, а катод к отрицательному полюсам источника тока (схему подключения проверить у преподавателя). С помощью штатива и зажима закрепить никелевый анод в электролизере.

Проволочный медный образец скрутить в цилиндрическую спираль диаметром 15 мм с таким расчетом, чтобы площадь поверхности части



образца, погруженной в раствор электролита, составляла 5 см<sup>2</sup>. Взвесить образец. Выдержать его в горячем (50 – 60 °С) щелочном растворе для обезжиривания в течение 5 мин. Затем образец промыть водой и обработать в активирующем растворе 0,1 М серной кислоты. Снова промыть водой.

Налить в электролизер раствор электролита для никелирования, подогретый до 60 °С. С помощью штатива и зажима закрепить проволоочный образец в электролизере. Включить ток силой 100 мА. Электролиз проводить в течение 45 мин. Строго следить за постоянством величины силы тока. В случае отклонения силы тока от заданной величины корректировать её с помощью магазина сопротивлений.

После нанесения покрытия образец промыть водой, высушить в сушильном шкафу и взвесить с точностью до третьего знака после запятой. По разности масс до и после электроосаждения покрытия вычислить массу выделившегося никеля. Рассчитать теоретическое значение массы выделившегося металла по закону Фарадея. Из соотношения практического и теоретического значений массы никеля определить выход по току:

$$\eta = \frac{m_{\text{ЭКСП}}}{m_{\text{ТЕОР}}} \cdot 100\%.$$

Рассчитать толщину никелевого покрытия по формуле:

$$\delta = \frac{1000m}{\rho s},$$

где  $\delta$  – толщина покрытия, мкм;  $m$  – экспериментальная масса выделившегося никеля, г;  $\rho$  – плотность никеля, г/см<sup>3</sup>;  $s$  – площадь покрываемой поверхности образца, см<sup>2</sup>.

Написать уравнения реакции на аноде и катоде при электролизе.

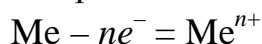
## ***Лабораторная работа № 17***

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ**

**Коррозией металлов** называют процессы разрушения металлических материалов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней средой. Электрохимическая коррозия имеет наибольшее распространение. Например: коррозия металлов в атмосфере воздуха при конденсации влаги на металлической поверхности, коррозия трубопроводов в грунте, коррозия металлов в водных растворах кислот, щелочей, солей, в морской и речной воде и т. д.

В основе процессов электрохимической коррозии лежит работа короткозамкнутых микро- или макрогальванических элементов (коррозионных гальванопар). Причинами возникновения гальванопар могут служить, например: контакт двух металлов, соприкасающихся с раствором электролита, примеси в металлах, контакт металла с его оксидом, электрохимическая неоднородность поверхности металла и др.

На участках с более отрицательными значениями потенциалов, являющихся анодами, протекает процесс окисления металла по механизму



с переходом ионов металла в раствор электролита и возникновением некомпенсированных электронов в металле. Эти электроны самопроизвольно переходят на участки с более положительными потенциалами (катодные участки), смещают их потенциал и тем самым обуславливают реакцию восстановления каких-либо окислителей (деполяризаторов). В большинстве случаев катодными деполяризаторами являются растворённый в электролите молекулярный кислород воздуха или ионы водорода, которые восстанавливаются на катоде по уравнениям:

в нейтральных и щелочных средах:



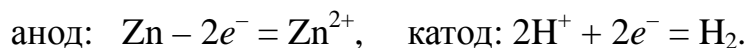
в кислых средах:



Принципиальная возможность протекания процесса электрохимической коррозии определяется соотношением  $\varphi_{\text{K}} > \varphi_{\text{A}}$ , т. е. для электрохимического окисления металла (анода) необходимо присутствие окислителя-деполяризатора, равновесный потенциал которого более положителен по сравнению с потенциалом металла в данных условиях. При соблюдении условий  $\varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} > 0$ , а  $\Delta G = -nF(\varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}}) < 0$ , т. е. возможно самопроизвольное протекание процесса.

Для определения катодного процесса необходимо сравнить потенциал корродирующего металла (анода) в данных условиях с равновесным потенциалом водородного или кислородного электродов. Если  $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{H}_2}$ , на катоде в основном восстанавливается водород по реакциям 2 или 4. Если  $\varphi_{\text{O}_2} > \varphi_{\text{Me}} > \varphi_{\text{H}_2}$ , на катоде восстанавливается только кислород по реакциям 1 или 3. Например, при контакте цинка с медью в водном растворе HCl возникает коррозионная гальванопара, в которой анодом является

цинк, а катодом медь. Так как  $\varphi_{\text{Zn}} < \varphi_{\text{H}_2}$ , на аноде и катоде протекают следующие процессы:



В случае контакта меди с серебром в растворе соляной кислоты в образующейся гальванопаре медь является анодом, а серебро – катодом:



(т. к.  $\varphi_{\text{O}_2} > \varphi_{\text{Ag}} > \varphi_{\text{H}_2}$ ).

## ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

*Приборы и реактивы:* штатив с пробирками; пластинка стали; кусочки цинка, алюминия и свинца; оцинкованное и луженое железо; медная проволока. Растворы: серной кислоты 0,2 н.; уксусной кислоты 0,5 н.; иодида калия 0,5 н.; красной кровяной соли 0,5 н. Ферроксилиндикатор.

### *Опыт 1*

#### **Коррозия, возникающая при контакте двух различных металлов**

Налить в пробирку 10 капель раствора серной кислоты и поместить кусочек цинка. Что наблюдается? Опустить в пробирку медную проволоку. Отметить, выделяются ли пузырьки водорода на поверхности проволоки. Коснуться медной проволокой кусочка цинка и наблюдать изменение скорости выделения водорода. На каком металле выделяется водород? Объяснить наблюдения и составить схему гальванопары. Написать уравнения всех процессов.

### *Опыт 2*

#### **Коррозия в результате различного доступа кислорода к поверхности металла (атмосферная коррозия)**

Очистить стальную пластинку наждачной бумагой. На чистую поверхность нанести каплю специального раствора (ферроксилиндикатора). Через 10 – 15 мин наблюдать появление синей окраски в центре капли и розовой по окружности. Составить схему действия гальванопары, возникшей в результате различного доступа кислорода. Чем вызвано появление розовой окраски у краёв и синей в центре?

Катодные участки с более положительными потенциалами возникают возле краев капли, куда легче проникает кислород. Анодные участки, с более отрицательными потенциалами, возникают на неокисленной поверхности металла, защищённой слоем раствора электролита ближе к центру капли.

Раствор ферроксилиндикатора содержит фенолфталеин (индикатор на гидроксид-ионы) и красную кровяную соль (индикатор на ионы двухвалентного железа – синее окрашивание). Написать уравнения всех реакций, протекающих при атмосферной коррозии.

### *Опыт 3*

#### **Активирующее действие ионов хлора на коррозию**

Ионы, разрушающие защитные оксидные плёнки металлов и тем самым способствующие коррозии, называют **активаторами коррозии**. В данном случае активаторами коррозии являются ионы хлора.

Поместить в 2 пробирки по кусочку алюминия, по 10 капель 0,5 н. раствора сульфата меди и по 3 капли 0,2 н. раствора серной кислоты. В одну пробирку добавить 3 капли 3%-го раствора хлорида натрия. Наблюдать контактные выделения меди на поверхности алюминия в виде красноватого налёта и, вследствие этого, обесцвечивание раствора. Наблюдать также образование пузырьков водорода. В какой пробирке эти процессы протекают интенсивнее? Составить схемы возникающих гальванопар. Написать уравнения реакций катодных и анодных процессов. Сделать вывод об активирующем действии ионов хлора.

### *Опыт 4*

#### **Анодные и катодные покрытия**

Налить в пробирку по 10 – 15 капель 3%-го раствора хлорида натрия и по 1 – 2 капли красной кровяной соли. Поместить в одну пробирку кусочек оцинкованного, в другую – лужёного железа. Наблюдать за изменением окраски растворов. Учесть, что красная кровяная соль образует с ионами  $Fe^{2+}$  соединение синего цвета. Как происходит коррозия? Что подвергается коррозии в каждом случае: железо или покрытие? Сделать вывод об этом по появлению синей окраски. Составить схемы гальванопар и написать уравнения реакций, протекающих при коррозии в обоих случаях.

### *Опыт 5*

#### **Протекторная защита**

В 2 пробирки налить по 10 капель 0,5 н.  $CH_3COOH$  и по 2 капли 0,5 н. иодида калия. В одну пробирку опустить кусочек свинца, в другую – свинец в контакте с цинком. Отметить, в какой пробирке быстрее появляется жёлтое

окрашивание (иодид свинца (II)). Составить схему гальванопары. Объяснить результаты опыта.

## **Лабораторная работа № 18**

### **УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ**

Углерод и кремний – элементы IV группы периодической системы, имеющие на внешнем энергетическом уровне по четыре электрона в состоянии  $ns^2np^2$  (невозбужденные атомы) и  $ns^1np^3$  (возбужденные атомы). Вследствие этого они образуют соединения, в которых проявляют характерную степень окисления + 4, – 4 (соединения со степенью окисления + 2 немногочисленны). Отличительная особенность строения атома углерода – число валентных электронов равно числу валентных орбиталей. В этом заключается одна из причин большой устойчивости углерод–углеродных связей (энергия связи  $E_{C-C} = 351,8$  кДж/моль), способности углерода образовывать цепи разнообразных типов (циклические, разветвленные, линейные).

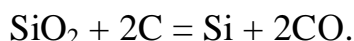
Кремний по числу валентных электронов – неполный электронный аналог атома углерода, однако, по свойствам существенно отличается от него, что связано с наличием вакантных  $d$ -орбиталей на внешнем энергетическом уровне.

Углерод и кремний являются типичными неметаллами, у них слабо выражена как способность к присоединению, так и к отдаче электронов, соединения образованы при помощи ковалентной связи.

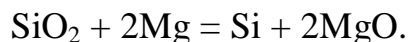
Углерод встречается в природе в виде алмаза, графита, а также многочисленных соединений. Так, углерод содержится в минералах в форме карбонатов (сода  $Na_2CO_3$ , известняк  $CaCO_3$ , доломит  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ), в качестве продуктов разложения (уголь, нефть, асфальт, янтарь), в воздухе (оксиды углерода).

Кремний – второй по распространенности в природе элемент после кислорода (27 % масс.), встречается только в соединениях в виде кремнезема  $SiO_2$  и производных кремниевой кислоты – силикатов, входит в форме кварца в состав гранита и других горных пород.

Промышленное получение кремния в свободном состоянии основано на восстановлении кремнезема коксом в электрических печах в присутствии железа:

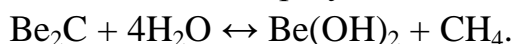


В лаборатории кремний получают магнием-термическим способом:

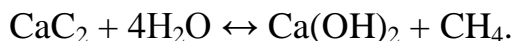


Химическая активность углерода и кремния проявляется при высоких температурах. Окислительные свойства характерны для них в реакциях взаимодействия с активными металлами, при этом образуются карбид и силицида.

Состав карбидов не всегда отвечает обычным степеням окисления образующих их элементов, могут образовываться соединения с нелокализованной связью, вплоть до металлической. В обычных карбидах степень окисления углерода – 4, это карбиды некоторых легких металлов, например, бериллия, алюминия. При их разложении водой образуются метан и гидроксиды:

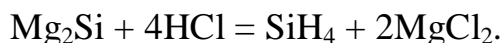


В карбидах щелочных и щелочноземельных металлов степень окисления углерода – 1. При их гидролизе образуется ацетилен:



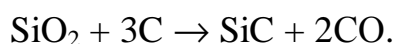
Карбиды тяжелых металлов отличаются повышенной инертностью и твердостью, высокой температурой плавления.

Силициды аналогичны карбидам, но только немногие (силициды щелочных металлов) разлагаются водой и кислотами с выделением водорода или гидридов кремния – силанов, самопроизвольно загорающих на воздухе:



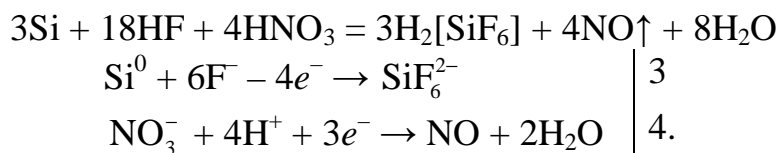
Они также отличаются химической инертностью, твердостью, тугоплавкостью.

Карбид кремния SiC образуется при восстановлении диоксида кремния углем при 2000 °C:

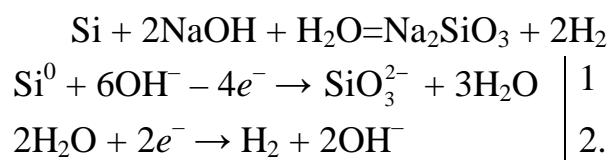


Кристаллическая решетка карбида кремния сходна с алмазной, поэтому он отличается чрезвычайно высокой твердостью и химической инертностью.

Восстановительная активность углерода и кремния проявляется в присутствии сильных окислителей при высокой температуре. Так, кремний устойчив по отношению к концентрированным кислотам (HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Растворяется он только в смеси плавиковой и азотной кислот

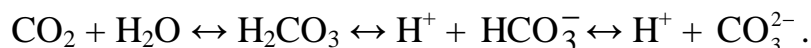


Растворение кремния сопровождается одновременным окислением и комплексообразованием. В щелочах кремний растворяется с выделением водорода:

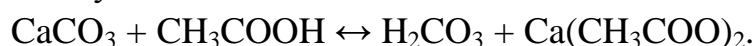


Углерод и кремний при высокой температуре образует соединение с неметаллами — серой, азотом, кислородом, хлором. С кислородом углерод и кремний образуют оксиды: углерод — CO и CO<sub>2</sub>, кремний — SiO<sub>2</sub>.

Диоксид углерода CO<sub>2</sub> — газ, хорошо растворяющийся в воде с образованием раствора угольной кислоты, которая очень слабо диссоциирует на ионы H<sup>+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Практически в водном растворе устанавливается равновесие:



При повышенной температуре равновесие смещается влево, а при добавлении щелочей вправо. Угольная кислота образует 2 рода солей — средние соли, или карбонаты (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>) и кислые — гидрокарбонаты (NaHCO<sub>3</sub>, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Почти все гидрокарбонаты растворимы в воде, из карбонатов хорошо растворимы только соли щелочных металлов и соли аммония. Даже слабые кислоты разлагают карбонаты, вытесняя более слабую угольную кислоту:

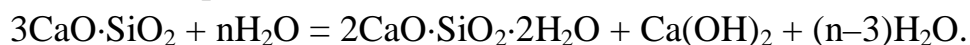


Карбонаты можно разложить и при обычном нагревании:



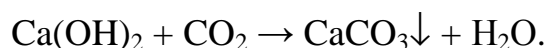
Соли угольной кислоты широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. В строительстве применяют известняк CaCO<sub>3</sub>, из него, обжигая смесь с глиной (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), получают вяжущий материал — цемент. Смешением цемента с песком и водой получают цементный раствор, а добавлением к нему щебня или гравия — бетон, широко используемый в строительных конструкциях.

Главные компоненты цемента — оксиды кальция и кремния CaO·SiO<sub>2</sub>. В процессе затвердевания цемента происходит вначале «схватывание» (взаимодействие поверхностных слоев частиц цемента с водой):



На второй стадии — выделение зерен гидроксида кальция, превращение их

в связывающую массу, затем кристаллизация и твердение за счет укрупнения кристаллов гидроксида кальция и поглощения ими углекислого газа из воздуха:

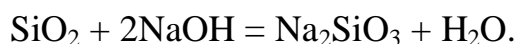


Известны цементы, затвердевающие только на воздухе, или на воздухе и под водой.

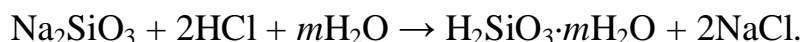
Сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  широко используется в химической, текстильной, пищевой, стекольной промышленности.

Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  в отличие от диоксида углерода  $\text{CO}_2$  инертен, что указывает на прочность его кристаллической решетки. Он встречается в природе в виде кварца, минералов – кремнезёмов, отличается высокой температурой плавления ( $1740^\circ\text{C}$ ), значительной энтальпией образования ( $858 \text{ кДж/моль}$ ), не проводит электрический ток, кристаллический кремнезем отличается высокой твёрдостью.

Кремнезём не растворяется в воде, кислотах и очень медленно взаимодействует со щелочами:



При этом образуется соль метакремниевой кислоты – метаксиликат натрия. Метакремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  очень слабая, легко вытесняется из растворов силикатов более сильными кислотами:

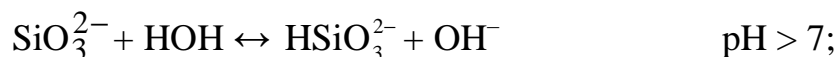
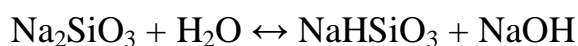


Промытый и высушенный гель кремниевой кислоты (силикагель) обладает высокой адсорбционной способностью.

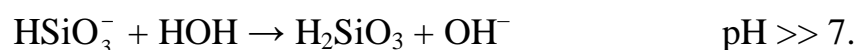
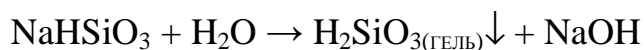
Силикаты составляют основную массу твердой части земной коры. Природные силикаты: каолин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , слюда  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  и др.

Большинство силикатов нерастворимо в воде, за исключением силикатов щелочных металлов, известных под названием жидких, или растворимых, стекол. Растворимые силикаты сильно гидролизуются, создавая щелочную реакцию, например:

1 стадия:



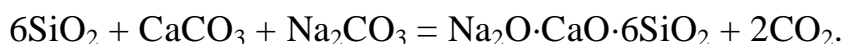
2 стадия:





Вторая стадия гидролиза протекает при повышении температуры или разбавлении раствора, а также связывания одного из продуктов реакции в слабодиссоциирующее соединение.

Силикаты используют для получения стекол. Обычное оконное стекло образуется при медленном нагревании смеси кремнезема, известняка и соды до 1400 °С:



С помощью добавок оксидов и карбонатов других металлов получают специальные сорта стекла, а вводя добавки, ускоряющие кристаллизацию, стеклокристаллические материалы — ситаллы. Ситаллы – это мелкие кристаллы, спаянные пленками незакристаллизовавшегося стекла. Они обладают высокой прочностью, твердостью, химической и термической стойкостью. Из них изготавливают дешевые и прочные строительные материалы, электроизоляторы, радиодетали, химическую аппаратуру.

Широко используется в строительстве асбест ( $\text{MgSiO}_3\cdot\text{CaSiO}_3$ ), тальк ( $\text{MgSiO}_3$ ).

### **ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ**

*Приборы и реактивы:* аппарат Киппа; штатив; тигель; асбестовая сетка; фильтровальная бумага (листы и фильтры); микрошпатель; стеклянная палочка; цилиндрические пробирки; газоотводная трубка с пробкой; уголь активированный древесный (порошок); порошок магния; порошок оксида меди; мел. Растворы: хлорида кальция 1 н.; хлорида бария 1 н.; карбоната натрия 0,1н.; гидрокарбоната натрия 0,1 н.; хлорида аммония 1 н.; сульфата меди (II) 1 н.; метасиликата натрия 2 н. и 0,1 н.; уксусной кислоты 1 н.; соляной кислоты 2 н. и 4 н.; гидроксида натрия 2 н. Известковая вода; лакмус; фенолфталеин; фуксин.

### *Опыт 1*

#### **Адсорбционные свойства угля**

В цилиндрическую пробирку до половины объема налить светлорозовый раствор фуксина, добавить микрошпатель порошка активированного угля. Плотнo закрыть пробирку и энергично встряхивать ее 2 – 3 минуты. Смесь профильтровать через бумажный фильтр. Отметить обесцвечивание раствора за счет адсорбции молекул красящего вещества углем из раствора.

## *Опыт 2*

### **Восстановительные свойства углерода.**

#### **Восстановление углем оксида меди**

На листе фильтровальной бумаги смешать 1 микрошпатель порошка оксида меди с 2 микрошпателями порошка угля. Смесь поместить в цилиндрическую пробирку, горизонтально укрепленную в штативе. В течение 10 – 14 минут нагревать смесь, наблюдая сильное раскаливание ее. Охладить пробирку. Высыпать содержимое на фильтровальную бумагу, отметить цвет продукта и блестящий налет на стенках пробирки. Написать уравнение реакции.

## *Опыт 3*

### **Получение диоксида углерода и растворение его в воде**

Получив диоксид углерода в аппарате Киппа действием соляной кислоты на мрамор, пропускать его в течение 2 – 3 минут в пробирку, содержащую 6 – 8 капель дистиллированной воды и 1 каплю раствора нейтрального лакмуса. Наблюдать изменение окраски лакмуса. Написать схему равновесия, существующего в водном растворе диоксида углерода. Как сместится равновесие при добавлении в раствор щёлочи, кислоты?

## *Опыт 4*

### **Получение солей угольной кислоты и изучение их свойств**

1. Получение малорастворимых карбонатов кальция и бария.

В первую пробирку внести 3 капли 1 н. раствора хлорида кальция, в другую – 3 капли 1 н. раствора хлорида бария, затем в каждую добавить по 2 – 3 капли 1 н. раствора карбоната натрия. Отметить выпадение осадков и их окраску. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Полученные осадки сохранить для следующего опыта.

2. Отношение карбонатов к кислотам.

К осадкам, полученным в предыдущем опыте, добавить по 5 – 6 капель 1 н. раствора уксусной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнения соответствующих реакций.

3. Термическое разложение карбонатов.

В цилиндрическую пробирку поместить 2 микрошпателя сухого карбоната кальция, закрепить ее горизонтально в штативе, закрыв пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустить в пробирку

с известковой водой. Нагреть пробирку над пламенем газовой горелки. Что происходит с известковой водой? Объяснить это явление, написав уравнения реакций разложения карбоната кальция и взаимодействия выделяющегося газа с известковой водой.

4. Гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия.

В две пробирки внести по 3 – 4 капли раствора нейтрального лакмуса. В одну добавить 2 – 3 капли 0,1 н. раствора гидрокарбоната натрия, в другую – такое же количество 0,1 н. раствора карбоната натрия. Отметить различие в окраски лакмуса. Раствор какой соли подвергается гидролизу в большей степени? Написать уравнения реакций гидролиза солей в молекулярном и ионном виде.

### *Опыт 5*

#### **Получение кремния**

На листе фильтровальной бумаги смешать 3 микрошпателя диоксида кремния (кварцевого песка) и 4 – 5 микрошпателей порошка магния. Смесь тщательно перемешать стеклянной палочкой и перенести в фарфоровый тигель. Осторожно нагреть тигель, установленный на асбестовой сетке, на пламени газовой горелки до разогревания смеси.

К спекшейся массе в тигле, состоящей из кремния, оксида магния и силицида магния, добавить 8 – 10 капель 4 н. раствора соляной кислоты. Отметить самовоспламенение выделяющегося силана  $\text{SiH}_4$ , образование белого дыма диоксида кремния и цвет порошка кремния, оставшегося на дне тигля (сохранить для следующего опыта). Написать уравнения происходящих реакций.

### *Опыт 6*

#### **Восстановительные свойства кремния**

В тигель с кремнием, полученным в предыдущем опыте, добавить 5 – 6 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Наблюдать растворение кремния, написать уравнение реакции, коэффициенты в уравнении расставить методом электронного баланса.

### *Опыт 7*

#### **Получение геля метакремниевой кислоты**

В пробирку внести 4 капли метаксилката натрия, затем 6 – 7 капель 2 н. раствора соляной кислоты. Пробирку встряхнуть, наблюдать образование

геля метакремниевой кислоты. Написать уравнение реакции получения метакремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

### *Опыт 8*

#### **Получение солей метакремниевой кислоты и изучение их свойств**

##### **1. Получение малорастворимых силикатов.**

В две пробирки внести по 3 – 4 капли следующих растворов: в первую – хлорида кальция, во вторую – сульфата меди (II). Добавить в каждую пробирку по 2 – 3 капли 2 н. раствора метасиликата натрия.

Отметить цвет осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

##### **2. Гидролиз метасиликата натрия.**

В две пробирки внести по 5 – 6 капель 0,1 н. раствора метасиликата натрия, затем в первую добавить одну каплю раствора фенолфталеина. Отметить появление красной окраски.

Во вторую пробирку добавить 4 – 5 капель 1 н. раствора хлорида аммония. Написать уравнения реакций гидролиза метасиликата натрия в чистой воде и с добавлением хлорида аммония.

Присутствие какого иона и почему вызывает увеличение степени гидролиза соли? Какая среда создаётся при гидролизе данной соли?

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Т а б л и ц а 1

Давление насыщенного водяного пара

Температура, °С	Давление		Температура, °С	Давление	
	кПа	мм рт. ст.		кПа	мм рт. ст.
10	1,23	9,21	18	2,07	15,5
11	1,31	9,84	19	2,20	16,5
12	1,40	10,5	20	2,33	17,5
13	1,49	11,2	21	2,49	18,7
14	1,58	11,9	22	2,64	19,8
15	1,68	12,6	23	2,81	21,1
16	1,81	13,6	24	2,99	22,4
17	1,93	14,5	25	3,17	23,8

Т а б л и ц а 2

Плотность водных растворов некоторых солей

Массовая доля, %	Плотность раствора, г/мл		Массовая доля, %	Плотность раствора, г/мл	
	Na <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>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
5	1,044	1,050	10	1,091	1,105
6	1,053	1,061	11	1,101	1,117
7	1,063	1,072	12	1,111	1,129
8	1,072	1,083	13	1,121	1,140
9	1,082	1,094	14	1,141	1,152

Т а б л и ц а 3

Константы нестойкости комплексных ионов

Комплексный ион	Константы нестойкости	Комплексный ион	Константы нестойкости
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1,0·10 <sup>-21</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1,0·10 <sup>-27</sup>
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	6,8·10 <sup>-8</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	1,0·10 <sup>-44</sup>
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	2,5·10 <sup>-7</sup>	[Fe(SCN)] <sup>2+</sup>	5·10 <sup>-3</sup>
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1,4·10 <sup>-17</sup>	[Fe(CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1,1·10 <sup>-8</sup>
[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	5,0·10 <sup>-28</sup>	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	8,0·10 <sup>-6</sup>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	2,1·10 <sup>-14</sup>	[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1,6
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	3,5·10 <sup>-10</sup>	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1,1
[ZnCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	17,0	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	6,0·10 <sup>-36</sup>
[HgBr <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2,0·10 <sup>-22</sup>	[Co(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	5,5·10 <sup>-3</sup>
[Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	4,0·10 <sup>-41</sup>	[Co(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>4-</sup>	2,0·10 <sup>-2</sup>
[Hg(SCN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1,0·10 <sup>-22</sup>	[Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1,3·10 <sup>-1</sup>
[HgCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	6,0·10 <sup>-17</sup>	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	2,0·10 <sup>-9</sup>

Т а б л и ц а 4

Стандартные энтальпии образования ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ) и стандартные энтропии ( $\Delta S_{298}^{\circ}$ ) некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ,	$\Delta S_{298}^{\circ}$ ,	Вещество	Состояние	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ,	$\Delta S_{298}^{\circ}$ ,	Вещество	Состояние	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ,	$S_{298}^{\circ}$ ,
		$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$			$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$			$\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Ag	к	—	42,6	CO	г	-110,6	197,7	MgCO <sub>3</sub>	к	-1112,4	65,9
AgBr	к	-100,7	107,2	CO <sub>2</sub>	г	-393,8	213,8	MgO	к	-602,1	27,0
AgCl	к	-126,8	96,0	Cu	к	—	31,1	Mn	к	—	32,0
AgJ	к	-64,2	114,2	CuCl <sub>2</sub>	к	-205,9	113,2	MnO <sub>2</sub>	к	-521,8	53,2
Ag	к	—	28,4	CuO	к	-162,1	42,7	N <sub>2</sub>	г	—	191,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-1675,0	51,0	Cu <sub>2</sub> O	к	-173,3	93,0	NH <sub>3</sub>	г	-45,8	192,8
Ba	к	—	84,9	Fe	к	—	27,2	NO	г	90,3	210,7
BaCO <sub>3</sub>	к	-1202,0	112,1	FeO	к	-265,0	58,8	NO <sub>2</sub>	г	33,5	240,3
BaO	к	-556,6	70,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-822,7	90,0	NOCl	г	52,5	261,8
Br <sub>2</sub>	ж	—	12,3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	к	-1118,0	151,5	O <sub>2</sub>	г	—	205,2
Br <sub>2</sub>	г	-30,9	245,5	Fe(OH) <sub>2</sub>	к	-562,0	88,0	OH <sup>-</sup>	р	-230,2	-10,9
C	граф.	—	2,4	Fe(OH) <sub>3</sub>	к	-827,2	105,0	Pb	к	—	64,9
C	алмаз	—	5,7	H <sub>2</sub>	г	—	130,7	PbO	к	-217,8	68,8
Ca	к	—	41,6	Cl <sup>-</sup>	р	-167,5	55,1	PbO <sub>2</sub>	к	-276,8	72,0
CaCO <sub>3</sub>	к	-1206,0	92,9	HCl	г	-92,4	186,9	PbSO <sub>4</sub>	к	-921,2	148,7
CaO	к	-635,1	39,7	H <sub>2</sub> O	ж	-286,0	70,0	S	ромб.	—	31,9
Cl <sub>2</sub>	г	—	223,1	H <sub>2</sub> O	г	-242,0	188,9	SO <sub>2</sub>	г	-297,1	248,2
CH <sub>4</sub>	г	-74,9	186,4	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	р	-286,0	—	SO <sub>3</sub>	г	-396,1	256,9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	г	26,2	21,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	р	-811,3	156,9	Zn	к	—	41,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	г	52,5	219,4	J <sub>2</sub>	к	—	116,7	ZnO	к	-350,9	48,7
HCOOH	к	-425,8	129,0	J <sub>2</sub>	ж	22,6	137,3				
CH <sub>3</sub> COOH	к	-484,4	159,9	Mg	к	—	32,6				

Т а б л и ц а 5

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Название	Формула	$K_a$
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2$	$K_1 = 5,1 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота	$\text{HCN}$	$K_1 = 5,0 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная кислота	$\text{HCOOH}$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-5}$
Сернистая кислота	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	$\text{H}_2\text{S}$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Ортоборная кислота	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14}$
Фтороводородная кислота	$\text{HF}$	$K_1 = 6,2 \cdot 10^{-1}$
Ортофосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$
Кремниевая кислота	$\text{H}_4\text{SiO}_4$	$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$ $K_3 = 2,0 \cdot 10^{-14}$
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH}$	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Т а б л и ц а 6

Произведение растворимости малорастворимых веществ

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
$\text{AgCl}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	$\text{MnS}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{AgI}$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	$\text{CuS}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$
$\text{AgBr}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$8,3 \cdot 10^{-20}$	$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-34}$	$\text{FeS}$	$5,0 \cdot 10^{-18}$	$\text{PbBr}_2$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
$\text{BaSO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$\text{PbI}_2$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$\text{BaCrO}_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-38}$	$\text{PbS}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$\text{CaCO}_3$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$\text{KClO}_3$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$\text{PbSO}_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{CaCrO}_4$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{MgCO}_3$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{PbCrO}_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$
$\text{CdS}$	$1,6 \cdot 10^{-28}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-16}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$\text{SrSO}_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$

Т а б л и ц а 7

Коэффициенты активности ионов в водных растворах при 25 °С

Ионы	Коэффициенты активности при ионной силе (моль/кг) раствора							
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
H <sup>+</sup>	0,975	0,967	0,950	0,923	0,914	0,880	0,860	0,830
Li <sup>+</sup>	0,975	0,965	0,948	0,929	0,907	0,870	0,865	0,800
Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	0,975	0,964	0,945	0,924	0,898	0,850	0,800	0,750
K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,975	0,964	0,945	0,925	0,899	0,850	0,805	0,755
OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CNS <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,975	0,964	0,946	0,925	0,900	0,855	0,810	0,760
Na <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,975	0,964	0,947	0,790	0,920	0,860	0,820	0,875
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,903	0,967	0,803	0,740	0,660	0,545	0,445	0,355
Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,903	0,868	0,805	0,742	0,665	0,550	0,455	0,370
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , Hg <sup>2+</sup>	0,903	0,868	0,805	0,744	0,670	0,555	0,465	0,380
Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	0,905	0,870	0,809	0,749	0,675	0,570	0,485	0,405
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	0,906	0,870	0,813	0,755	0,690	0,595	0,520	0,450
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	0,802	0,738	0,632	0,540	0,445	0,325	0,245	0,180

Т а б л и ц а 8

Таблица растворимости некоторых солей и оснований в воде

Анионы	Катионы																
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	M	P	P	M	P	P	P	P
I <sup>-</sup>	P	P	P	—	H	P	P	P	P	H	P	P	H	P	H	P	—
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	+	P	P	P	P	P
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	+	P	P	P	P	+
S <sup>2-</sup>	P	P	P	H	H	+	P	P	H	H	+	H	H	+	H	H	H
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	—	—	H	—	H	H	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	P	M	H	P	+	P	P	H	P	P	P	P
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	—	H	H	H	H	H	—	—	—	H	—	H	H	—
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	+	—	—	H	H	H	H	—	H	—	H	H	H	H	H
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	H	H	P	M	H	H	H	—	—	H	—	H	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH <sup>-</sup>	P	P	P	H	—	H	M	P	H	—	H	H	H	H	H	H	H

Условные обозначения: P – растворимое вещество; M – малорастворимое; H – практически нерастворимое; — – вещество не существует; + – вещество разлагается водой.



Т а б л и ц а 9

Подвижность ионов при бесконечном разбавлении  
в водных растворах

Катионы	$I_k, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$		Анионы	$I_a, \text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$	
	$t = 18\text{ }^\circ\text{C}$	$t = 25\text{ }^\circ\text{C}$		$t = 18\text{ }^\circ\text{C}$	$t = 25\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{H}^+$	315,0	349,7	$\text{OH}^-$	174,0	200,0
$\text{Na}^+$	42,7	50,1	$\text{Cl}^-$	66,1	76,32
$\text{K}^+$	63,8	73,5	$\text{Br}^-$	68,1	78,4
$\text{NH}_4^+$	63,8	73,7	$\text{I}^-$	66,5	76,9
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$	45,0	53,06	$\text{NO}_3^-$	62,3	71,42
$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	50,5	59,5	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	35,0	41,0
$\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$	54,6	63,7	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$	68,5	80,0
$\frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$	—	63,0	$\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$	63,0	—

Т а б л и ц а 10

Удельная электрическая проводимость водных растворов КСl  
при концентрации 0,02 и 0,01 М

Температура, °C	$\kappa, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$		Температура, °C	$\kappa, \text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	
	0,02 М	0,01 М		0,02 М	0,01 М
15	0,002243	0,001147	21	0,002553	0,001305
16	0,002294	0,001173	22	0,002606	0,001332
17	0,002345	0,001199	23	0,002659	0,001359
18	0,002397	0,001225	24	0,002712	0,001386
19	0,002449	0,001251	25	0,002765	0,001413
20	0,002501	0,001278			

Т а б л и ц а 11

Продукты восстановления при взаимодействии кислот с металлами

Металлы	Разбавленные кислоты			Концентрированные кислоты		
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
Ca, Na, K	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub> O
Mg, Zn	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O
Al	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	—
Fe, Cr, Ni	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	—
Sn, Pb	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Cu, Hg, Ag	—	—	NO	—	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
Au, Pt	—	—	—	—	—	—

## Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	Электродный процесс	$j^\circ, \text{В}$
Li <sup>+</sup> /Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
K <sup>+</sup> /K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,924
Ca <sup>2+</sup> /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,866
Na <sup>+</sup> /Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,363
Be <sup>2+</sup> /Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	- 1,847
Al <sup>3+</sup> /Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,663
Ti <sup>2+</sup> /Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,630
Mn <sup>2+</sup> /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,179
Zn <sup>2+</sup> /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
Cr <sup>3+</sup> /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,744
Fe <sup>2+</sup> /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,440
Cd <sup>2+</sup> /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,403
Co <sup>2+</sup> /Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	- 0,277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,126
Fe <sup>3+</sup> /Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,037
H <sup>+</sup> /SH <sub>2</sub>	$\text{H}^+ + e = \text{SH}_2$	0,000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+ 0,337
Cu <sup>+</sup> /Cu	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+ 0,520
Ag <sup>+</sup> /Ag	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+ 0,799
Hg <sup>2+</sup> /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	+ 0,850
Pt <sup>2+</sup> /Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+ 1,188
Au <sup>3+</sup> /Au	$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+ 1,498
Au <sup>+</sup> /Au	$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+ 1,692

Т а б л и ц а 13

Электродные потенциалы (В) металлов, водорода и кислорода  
в различных электролитах при 25° С

Электрод	0,1 н. HCl	0,1 н. NaOH	0,1 н. NaCl
Mg/Mg <sup>2+</sup>	- 1,570	- 1,401	- 1,137
Al/Al <sup>3+</sup>	- 0,493	- 1,403	- 0,577
Zn/Zn <sup>2+</sup>	- 0,769	- 1,126	- 0,772
Cr/Cr <sup>3+</sup>	- 0,039	- 0,412	- 0,032
Fe/Fe <sup>2+</sup>	- 0,328	- 0,161	- 0,023
Cd/Cd <sup>2+</sup>	- 0,510	- 0,565	- 0,530
Ni/Ni <sup>2+</sup>	- 0,031	- 0,128	- 0,023
Sn/Sn <sup>2+</sup>	- 0,248	- 0,127	- 0,429
Pb/Pb <sup>2+</sup>	- 0,233	- 0,511	- 0,288
Mn/Mn <sup>2+</sup>	- 0,880	- 1,000	- 0,720
Co/Co <sup>2+</sup>	- 0,160	- 0,144	- 0,093
Mo/Mo <sup>2+</sup>	- 0,350	+ 0,100	- 0,280
Ta/Ta <sup>2+</sup>	+ 0,390	- 0,010	- 0,300
W/W <sup>3+</sup>	+ 0,390	- 0,020	- 0,330
Sb/Sb <sup>2+</sup>	+ 0,190	- 0,051	- 0,460
Bi/Bi <sup>3+</sup>	+ 0,170	- 0,024	- 0,240
Cu/Cu <sup>2+</sup>	+ 0,154	+ 0,027	+ 0,070
Ag/Ag <sup>+</sup>	+ 0,277	+ 0,300	+ 0,277
Au/Au <sup>+</sup>	+ 0,348	+ 0,245	+ 0,250
Hg/Hg <sup>2+</sup>	+ 0,330	+ 0,303	+ 0,160
H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	- 0,059	- 0,765	- 0,413
O <sub>2</sub> /2O <sup>2+</sup>	+ 1,173	+ 0,442	+ 0,805

## Библиографический список

1. *Коровин Н. В.* Общая химия: Учеб. для технических направлений и специальностей вузов. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с.
2. *Суворов А. В., Никольский А. Б.* Общая химия: Учеб. пособие для вузов. – СПб: Химия, 1995. – 624 с.
3. *Глинка Н. Л.* Общая химия: Учеб. пособие для вузов. — 21-е изд., стереотип. /Под ред. В. А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1980. – 720 с.
4. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия: Учеб. для хим.-технолог. специальностей вузов /Под ред. А. Г. Стромберга. – 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
5. *Орлин Н. А., Кузурман В. А.* Общая и неорганическая химия: Учеб. пособие. Ч.1/ Владим. гос. у-нт, Владимир, 2002. – 95 с.
6. *Орлин Н. А., Кузурман В. А.* Учебное пособие по прикладным разделам химии / Владим. гос. у-нт. – Владимир, 2000. – 90 с.
7. *Глинка Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие для вузов /Под ред. В. А. Рабиновича и Х. М. Рубиной. – 22-е изд., стереотип. – Л.: Химия, 1984. – 264 с.
8. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник: Справ. изд. – 2-е изд., испр. и доп. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
9. *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
10. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
11. *Слета Л. А.* Химия: Справ. – Харьков: Фолио; Ростов н/Д: Феникс, 1997. – 496 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
Основные положения мотивационной рейтинг-системы организации учебного процесса .....	4
Лабораторная работа № 1. Классы неорганических соединений .....	7
Лабораторная работа № 2. Определение эквивалентных масс простых и сложных веществ .....	14
Лабораторная работа № 3. Получение растворов различных концентраций .....	20
Лабораторная работа № 4. Окислительно-восстановительные реакции .....	23
Лабораторная работа № 5. Комплексные соединения .....	29
Лабораторная работа № 6. Энергетика химических процессов .....	35
Лабораторная работа № 7. Кинетика химических реакций .....	39
Лабораторная работа № 8. Химическое равновесие .....	44
Лабораторная работа № 9. Определение рН растворов .....	47
Лабораторная работа № 10. Определение константы диссоциации слабой кислоты .....	51
Лабораторная работа № 11. Направление обменных ионных процессов .....	54
Лабораторная работа № 12. Произведение растворимости .....	56
Лабораторная работа № 13. Гидролиз солей .....	59
Лабораторная работа № 14. Получение и свойства дисперсных систем .....	63
Лабораторная работа № 15. Гальванические элементы .....	65
Лабораторная работа № 16. Электролиз .....	68
Лабораторная работа № 17. Электрохимическая коррозия .....	72
Лабораторная работа № 18. Углерод и кремний .....	76
Приложение .....	84
Библиографический список .....	91

Учебное издание

ОЛЬШЕВСКИЙ Михаил Вячеславович  
ГУРЫЛЁВ Виктор Васильевич  
ДИДЕНКО Сергей Владимирович и др.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ

Рейтинг-система организации работы студента

Редактор И. В. Усачёва  
Корректор Е. В. Афанасьева  
Компьютерный набор и верстка А. В. Чемоданов

ЛР № 020275. Подписано в печать 05.01.04  
Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,35. Уч.-изд. л. 5,71. Тираж 500 экз.  
Заказ

Редакционно-издательский комплекс  
Владимирского государственного университета.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.