

*СЕГОДНЯ  
СВОЮ РАБОТУ ОНИ ПОДАЮТ  
ВИНИ СИНТЕЗ СП*

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ УКРАИНЫ

**РУКОВОДСТВО**

К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ  
РАБОТ ПО ДИСЦИПЛИНЕ "ХИМИЯ"

Утверждено  
на заседании Ученого  
совета академии  
Протокол №1 от 29.01.02

Днепропетровск НМетАУ 2002

УДК 54.01

Руководство к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Химия» /Сост.:Л.М.Климашевский, Т.А.Грибанова, В.А.Плит, И.Е.Лев; под общей ред. Л.М.Климашевского. - Днепропетровск: НМетАУ, 2002. - 118 с.

Содержит наиболее важные разделы дисциплины «Химия», изучаемой студентами НМетАУ. К каждой теме даются основные теоретические положения, инструктивные указания к выполнению лабораторных работ. Приводятся контрольные вопросы для закрепления изученного материала.

Предназначено для студентов всех специальностей.

Составители: Л.М.Климашевский, канд.хим.наук, проф.  
Т.А.Грибанова, канд.хим.наук, доц.  
В.А.Плит, канд.хим.наук, доц.  
И.Е.Лев, д-р техн.наук, проф.

Ответственный  
за выпуск И.Е.Лев, д-р техн.наук, проф.

Рецензент О.В.Штеменко, д-р хим.наук, проф. (УДХТУ)

Подписано к печати 12.02.02. Формат 60x84 1/16. Бумага типогр.  
Печать плоская. Уч.-изд.л. 6,94. Усл.печ.л. 6,85. Тираж 500 экз.  
Заказ № 9.

Национальная металлургическая академия Украины  
49600, Днепропетровск-5, пр.Гагарина, 4

Редакционно-издательский отдел

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Кафедра общей и органической химии является одной из старейших в Национальной металлургической академии Украины, которая недавно (1999 г) отметила свое столетие. Преподавателями кафедры постоянно уделялось большое внимание методическому обеспечению учебного процесса. Поэтому указания к выполнению лабораторных работ издавались неоднократно. Каждый раз содержание их творчески перерабатывалось, уточнялось, дополнялось самыми последними новациями изложения курса в высшей школе.

Настоящее издание является обобщением многолетнего опыта работы кафедры. При его составлении использовались предыдущие издания, в написании которых принимали участие доценты М.М. Слуцкая, З.Д. Некрасова, проф. И.Г. Рысс, проф. В.А. Вехов.

Руководство предназначается для проведения лабораторных работ по курсу химии, а также может быть использовано как дополнительное к учебнику пособие. Оно составлено в соответствии с действующими программами подготовки бакалавров по направлениям металлургия, инженерная механика, инженерное материаловедение, энергетика, химическая технология, электромеханика, экология и др.

Оборник содержит наиболее важные темы курса. Особое внимание удалено изучению свойств металлов и их соединений. В кратком введении к каждой теме излагаются основные теоретические положения, которые затем подкрепляются выполнением соответствующих лабораторных работ. В конце разделов приводятся контрольные вопросы для закрепления изученного материала. Приведены также (в необходимых случаях) примеры решения типичных задач.

Авторы пособия выражают благодарность сотрудникам кафедры общей и органической химии, оказавшим помощь в подготовке настоящего издания.

## 1. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторные занятия являются одной из важнейших составных частей курса химии. Занятия в учебной лаборатории имеют целью углубленную проработку материала, который был изложен на лекции, а также освоение основных приемов экспериментальной практики, развитие наблюдательности, умения обобщать проделанные эксперименты, делать выводы.

Успешное выполнение лабораторного практикума требует от работающего твердых знаний теоретического материала и методики эксперимента. Поэтому студент должен предварительно подготовиться к занятию.

В лабораторном практикуме принято работать с малыми количествами веществ. Эксперимент следует проводить аккуратно, соблюдая установленный порядок и выполняя требования инструктивных указаний. Нельзя загромождать стол посторонними предметами. Рабочее место нужно содержать в чистоте. Закончив выполнение работы, следует тщательно вымыть использованную посуду и поставить реактивы в первоначальное положение.

Некоторые реагенты общего пользования могут находиться на отдельном столе или в вытяжном шкафу. Жидкие реагенты отбираются с помощью пипетки. Для выполнения опыта необходимо брать ~ 3-5 М<sup>А</sup> раствора; сухие вещества следует отбирать специальной ложечкой.

Работать с реагентами, особенно с кислотами и щелочами, нужно осторожно. В случае попадания кислоты или щелочи на одежду их смывают водой, а потом нейтрализуют кислоту слабым раствором NaHCO<sub>3</sub> или NH<sub>4</sub>OH, а щелочь - 5%-ным раствором уксусной кислоты. Не следует допускать попадания растворов, особенно крепких кислот или щелочей, на кожу. Если это произошло, нужно смыть их большим количеством воды.

Опыты с применением концентрированных кислот, веществ ядовитых

или с резким раздражающим запахом (хлор, бром, сероводород, концентрированная азотная кислота и др.) выполняются в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией.

При нагревании жидкости в пробирке ее держат так, чтобы отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей.

Прежде чем приступить к выполнению опыта, нужно прочитать его описание до конца и приготовить все необходимое для его выполнения.

Выполнение работы сопровождается составлением отчета, который содержит следующие сведения:

- номер лабораторной работы и ее название;
- номер и название каждого опыта;
- краткое описание наблюдений (качественные признаки реакции: изменение цвета, выпадение осадка или его растворение, цвет осадка, выделение газа, его цвет и запах, охлаждение или нагревание раствора);
- уравнения всех протекающих реакций;
- запись количественных результатов и расчетов;
- выводы к каждому опыту и в целом ко всей работе.

## 2. ОСНОВЫ ТЕХНИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Весы и правила взвешивания

В химической лаборатории используются весы различной точности. Для взвешивания больших масс (более 0,5 кг) применяют технические весы, при взвешивании тел меньшей массы используют техножимические (точность взвешивания  $\pm 0,01$  г) и аналитические (точность взвешивания  $\pm 0,0001$  г) весы.

Конструкция техножимических весов, которые используются в практикуме, представлена на рис. 2.1.

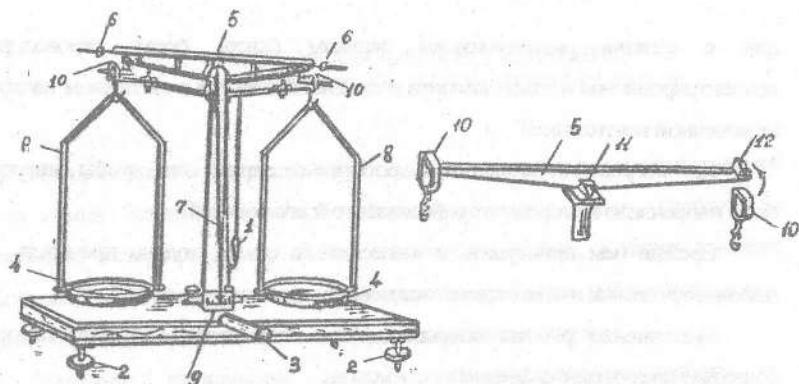


Рис. 2.1. Устройство технохимических весов:

1 - отвес; 2 - установочные винты; 3 - арретир; 4 - чашки; 5 - коромысло; 6 - регулировочные винты; 7 - стрелка; 8 - стремя; 9 - шкалы; 10 - серьги; 11,12 - средняя и боковые призмы

В нерабочем положении все призмы отделены от пластинок поднятием движущихся частей весов с помощью арретира. При этом коромысло находится в неподвижном состоянии.

Перед взвешиванием необходимо убедиться в исправности весов и подготовленности их к работе. Для этого нужно повернуть ручку арретира по часовой стрелке до упора и наблюдать колебания стрелки. Отклонения стрелки после 2-3 колебаний в обе стороны не должны сильно отличаться.

Груз снимать и кладь на чашки весов можно только при арретированных весах. На левую чашку помещают взвешиваемый предмет, на правую - разновесы. Твердые вещества взвешивают на бумаге или часовых стеклах, жидкости - в блоках или стаканах. Взвешиваемое вещество должно иметь комнатную температуру.

Разновесы ставят пинцетом, начиная с большой гири. Взвешивание

считается законченным, если разновеска 0,01 г будет недостаточной, а 0,02 г - избыточной. Взвешивание, относящееся к одному опыту, нужно проводить на один и тех же весах и с теми же разновесами.

## 2.2. Работа с химической посудой

В лаборатории используется тонко- и толстостенная посуда из химически устойчивого стекла. Термостойкой является тонкостенная посуда, сделанная из специального стекла (на поверхности изделия имеется специальная маркировка). Толстостенную посуду нагревать нельзя.

Наиболее часто в учебной лаборатории используются виды химической посуды, показанные на рис. 2.2; 2.3; 2.4;

**Рис. 2.2.Стеклянная посуда:** 1 - пробирка; 2 - пробирка коническая; 3 - стакан; 4 - колба плоскодонная; 5 - колба круглодонная; 6 - колба Вюрца; 7 - колба коническая; 8 - колба Бурзена; 9 - кристаллизатор; 10 - воронка; 11 - эксикатор; 12 - блоксы; 13 - аллюнка; 14 - хлоркальциевая трубка; 15 - тройник; 16 - переходная трубка; 17 - U-образная трубка; 18 - холодильник промежуточный; 19 - холодильник шариковый; 20 - часовое стекло; 21 - капельная воронка; 22 - промывалка; 23 - капельная пипетка; 24 - аппарат Киппа.

**Рис.2.3.Фарфоровая посуда:** 1 - чашка; 2 - стакан; 3 - тигель с крышкой; 4 -воронка Бюchnerа; 5 - ступка с пестиком; 6 - лодочка; 7 - треугольник.

**Рис. 2.4. Мерная стеклянная посуда:** 1- мензурка; 2 - мерный цилиндр; 3 - мерная пробирка; 4 - пипетка; 5 мерная колба; 6 - бюретка.

Перед началом проведения опыта необходимо убедиться в том, что использующаяся посуда чиста.

## 2.3. Нагревательные приборы

Для нагревания в лаборатории применяют спиртовки, электроплитки, печи и горелки. Наиболее распространено в нашем практикуме нагревание на спиртовке. Пламя спиртовки неоднородно и состоит из трех зон. Наибольшая

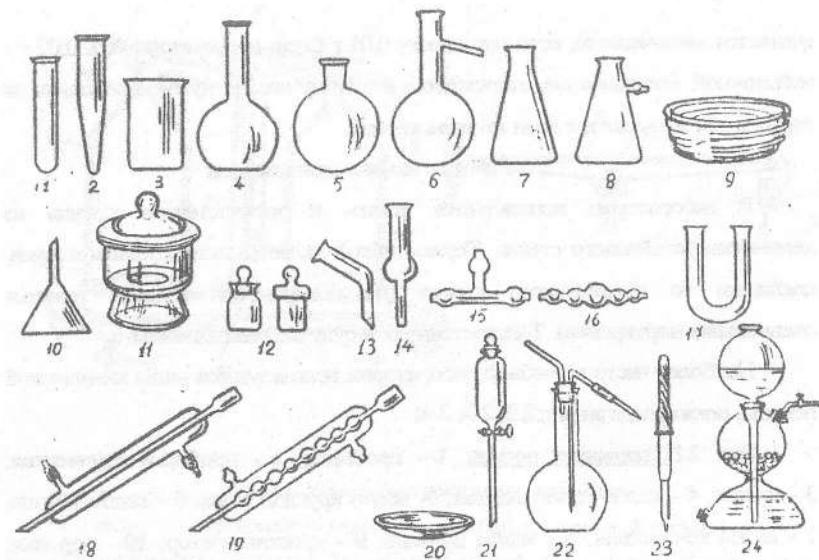


Рис. 2.2. Стеклянная посуда

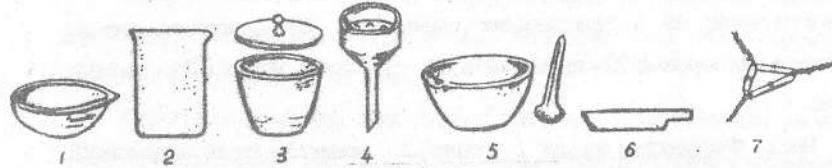


Рис. 2.3. Фарфоровая посуда

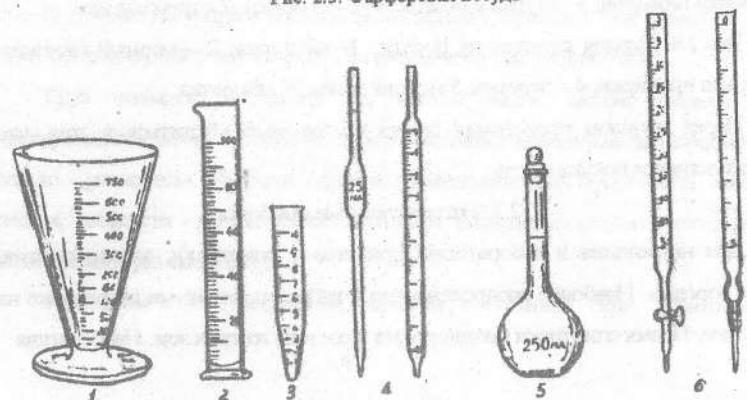


Рис. 2.4. Стеклянная мерная посуда

температура в средней части пламени. Еще раз напомним, что при нагревании жидкости в пробирке ее держат так, чтобы отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей. Особенно осторожно нагревают осадки во избежание выброса. Нагревать следует слегка и только боковую часть пробирки.

#### 2.4. Определение плотности жидкости

Плотность жидкостей определяют при помощи ареометров. Жидкость наливают в стеклянный цилиндр и осторожно погружают ареометр. Уровень жидкости должен находиться в пределах шкалы ареометра. Показание шкалы на уровне жидкости соответствует ее плотности (рис. 2.5)

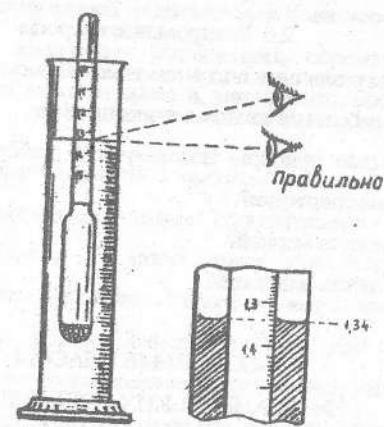


Рис. 2.5 Определение плотности жидкости

#### 2.5. Химические реагенты

Для выполнения экспериментов используются реагенты в виде растворов или твердых веществ. Сыпучие материалы находятся в стеклянных смысках с указанием их формул или названий.

Водные растворы находятся в специальной посуде, на поверхности которой имеется этикетка с указанием формулы вещества и его концентрации

в растворе или разведения раствора (1:4; 1:3, 1:2).

Принято указывать молярную концентрацию (*M*) или молярную концентрацию эквивалентов (*n*), которая ранее обозначалась (*N*) и называлась нормальной концентрацией.

Запись 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> означает, что в одном литре такого раствора содержится 1 моль данного вещества т.е. 98 г. Запись 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (или 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) означает, что в одном литре раствора содержится 1 моль эквивалентов или 49 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В практикуме могут использоваться концентрированные растворы кислот. На соответствующих скринках имеется обозначение H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sub>конц.</sub> или HNO<sub>3</sub> <sub>конц.</sub>

## 2.6. Контрольные вопросы

1. Приведите примеры различных видов химической посуды.
2. Изложите правила работы на технокимических весах.
3. Какие нагревательные приборы используют в лаборатории? Как нужно нагревать пробирку на спиртовке?
4. Какая посуда называется мерной?
5. Как измеряют плотность жидкости?

## 3. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Периодическая система химических элементов содержит в настоящее время 110 элементов. Формой существования элемента в свободном состоянии является простое вещество. При взаимодействии химических элементов образуются различные типы сложных веществ (соединений).

Простые вещества могут быть условно разделены на металлы и неметаллы. Условная граница между металлами и неметаллами проходит в периодической системе по диагонали, проведенной между элементами

Be - Al - Ge - Sb - Po. Правый верхний угол системы занимают неметаллы, левый нижний - металлы. Побочные подгруппы в периодической системе состоят исключительно из металлов.

Сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов двух или большего числа элементов, можно рассматривать как соединения положительно и отрицательно заряженных частиц (атомов или групп атомов).

Для характеристики состояния элемента в соединениях используется понятие о степени окисления. Она может иметь положительное, нулевое и отрицательное значение. Положительное значение определяется числом электронов, оттянутых от данного атома в соединении; отрицательное значение - числом присоединенных данным атомом электронов при образовании химических связей. Количество химических связей, образуемых атомом элемента в конкретных соединениях, определяется валентностью элемента (валентность знака не имеет и, как правило, обозначается римскими цифрами).

Степень окисления элемента в простом веществе равна нулю. Атомы металлов в соединениях имеют только положительную степень окисления; атомы неметаллов (кроме F) могут иметь как положительную, так и отрицательную степень окисления. Кислород, как правило, в соединениях имеет отрицательную степень окисления (O<sup>-2</sup>). Для водорода наиболее характерна в соединениях положительная степень окисления (H<sup>+1</sup>).

При составлении формул сложных веществ следует помнить, что молекула в целом электронейтральна, и в ней модуль суммы отрицательных зарядов должен быть равен модулю суммы положительных зарядов: H<sup>+1</sup>N<sup>+5</sup>O<sub>3</sub><sup>-2</sup> (-6 = +6).

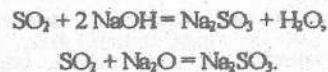
Более высшими классами неорганических соединений являются оксиды, гидратные формы оксидов (кислоты и гидроксиды) и соли.

Оксид - соединение элемента с кислородом, имеющим обычную степень окисления (-2) в соединении. Формула оксида составляется в соответствии

с валентностями кислорода и элемента ( $P_5^{V}O_{10}^{II}$ ,  $Cl_2^{VII}O_7^{II}$ ,  $Ti^{IV}O_2^{II}$ ). Оксиды могут быть получены следующими способами:

- при соединении элемента с кислородом:  $S + O_2 = SO_2$ ;
- при разложении сложных веществ (гидратных форм оксидов или солей) при нагревании:  $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ ,  
 $H_4SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O$ ,  
 $CaCO_3 \rightarrow CaO + H_2O$ .

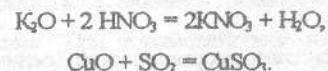
Оксиды делятся на кислотные, основные и амфотерные. Кислотными считаются те оксиды, гидратные формы которых являются кислотами. Для кислотных оксидов характерны взаимодействия с основаниями и основными оксидами, приводящие к образованию солей:



Кислотные оксиды образуются неметаллами (B, C, N, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te, I), а также некоторыми металлами (Mn, Cr, V, Mo) в высшем валентном состоянии. Подавляющее большинство кислотных оксидов растворимы в воде (гидратируются), образуя при этом соответствующие кислоты.

Основным оксидам соответствуют гидратные формы, проявляющие основные свойства, т.е. основания. Основные оксиды образуются только металлами. Большинство основных оксидов (кроме оксидов щелочных и щелочноземельных металлов) в воде нерастворимы.

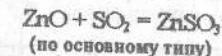
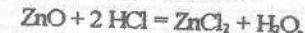
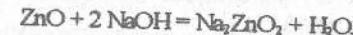
Основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами, образуя соли соответствующих металлов:



Некоторые металлы (Al, Zn, Sn, Pb, Be, Ge и др.) образуют амфотерные оксиды, способные проявлять свойства кислотных и основных оксидов. Этим оксидам соответствуют гидратные формы, которые также обладают

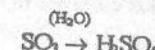
амфотерными свойствами, т.е. свойствами и кислот, и оснований.

Амфотерные оксиды взаимодействуют как по типу кислотных, так и по типу основных оксидов (амфотерность означает двойственность):



Кислоты - это сложные соединения, которые в процессе электролитической диссоциации образуют в качестве положительных ионов только ионы водорода ( $H^+$ ).

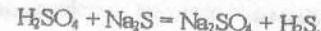
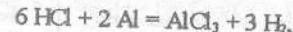
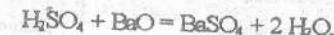
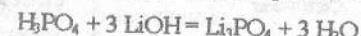
Кислоты бывают кислорододержащие (оксокислоты) и бескислородные. Первые являются гидратными формами кислотных оксидов



Бескислородные кислоты представляют собой водные растворы водородных соединений неметаллов ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $H_I$  и др.).

Количество атомов водорода в молекуле кислоты, способных заняться на металлы, определяет основность кислоты ( $HNO_3$  - одноосновная кислота;  $H_2SO_4$  - двухосновная кислота;  $H_3PO_4$  - трехосновная кислота).

Кислоты взаимодействуют с основаниями, основными оксидами, образуя соли; активные металлы вытесняют из кислот водород, образуя соответствующие соли. Кислоты могут вступать в реакции обмена с солями:



Кислоты получают при взаимодействии растворимых оксидов с водой, при взаимодействии солей с более сильными кислотами. Бескислородные кислоты получают растворением в воде соответствующих водородных

соединений. Кислородсодержащие кислоты, образованные одним и тем же оксидом, могут различаться содержанием присоединенной воды. Наиболее богатая гидратная форма носит название орто-соединения, менее богатая - мета-соединения (см. табл. 3.1).

Таблица 3.1

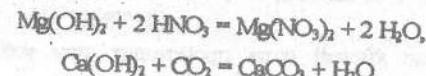
Названия кислот и их солей

Формула кислоты	Название кислоты	Название солей по международной номенклатуре
$H_2BeO_2$	Бериллиевая	Берилляты
$H_2ZnO_2$	Цинковая	Цинкаты
$H_3BO_3$	Борная ортокислота	Бораты
$HAiO_2$	Алюминиевая метакислота	Алюминнаты
$H_2CO_3$	Угольная	Карбонаты
$H_2SiO_3$	Кремниевая	Силикаты
$H_2GeO_3$	Германиевая метакислота	Германнаты
$H_2SnO_2$	Оловянная	Станниты
$H_2SnO_3$	Оловянная метакислота	Станниты
$H_2PbO_2$	Свинцовистая	Пломбиты
$HNO_3$	Азотная	Нитраты
$HNO_2$	Азотистая	Нитриты
$H_3PO_4$	Фосфорная ортокислота	Ортофосфаты
$HPO_3$	Фосфорная метакислота	Метаfosфаты
$HVO_3$	Вандиевая метакислота	Метавандиаты
$H_2SO_4$	Серная	Сульфаты
$H_2SO_3$	Сернистая	Сульфиты
$H_2SeO_4$	Селеновая	Селенаты
$H_2CrO_4$	Хромовая	Хроматы
$H_2Cr_2O_7$	Двухромовая	Дихромиты
$HCrO_2$	Хромистая метакислота	Метахромиты
$HClO_4$	Хлорная	Хлориты
$HClO$	Хлорноватистая	Гипохлориты
$HMnO_4$	Марганцевая	Пермanganаты
$HF$	Фтороводородная	Фториды
$HCl$	Хлороводородная	Хлориды

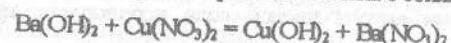
Основаниями с точки зрения электролитической диссоциации являются соединения, которые образуют в качестве отрицательно заряженных ионов только гидроксид-ионы ( $\text{OH}^-$ ). В соответствии с номенклатурой эти соединения называются гидроксидами.

Кислотность оснований определяется числом гидроксильных групп в молекуле основания.  $\text{NaOH}$  - одноосновное основание,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  - двухосновное основание,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  - трехосновное основание.

Наиболее характерными для оснований являются реакции взаимодействия с кислотами и кислотными оксидами, в результате которых образуются соли



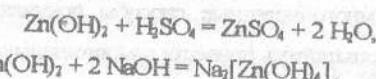
Основания могут также вступать в реакции обмена с солями



Для получения сильных оснований применим прямой метод (взаимодействие оксида с водой). Сильные и растворимые в воде основания, называемые щелочами, могут быть также получены взаимодействием соответствующего металла с водой.

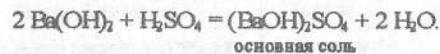
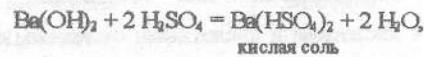
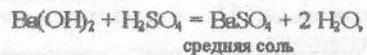
Амфотерные гидроксиды - это сложные соединения, которые в процессе электролитической диссоциации способны образовывать как ионы  $\text{H}^+$ , так и ионы  $\text{OH}^-$ , т.е. они могут проявлять и свойства кислот, и свойства оснований.

Имея двойственный характер, данные гидроксиды вступают во взаимодействие с кислотами и с основаниями



Соли - это сложные вещества, которые в процессе электролитической диссоциации образуют катион основного остатка (ион металла либо сложный положительно заряженный ион) и анион кислотного остатка. В соответствии с составом основных и кислотных остатков соли могут быть отнесены к одному

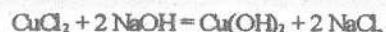
из трех типов: средних (или нормальных), кислых и основных. Средние соли не содержат в своем составе ни ионов водорода, ни ионов гидроксила. Кислые соли содержат водород и являются продуктом неполной нейтрализации многоосновной кислоты. Основные соли содержат в своем составе гидроксильные группы и являются продуктом неполной нейтрализации многокислотного основания.



Образование кислой соли происходит при избытке кислоты. Для образования основной соли соответственно нужен избыток основания.

В названии аниона кислой соли используется приставка гидро-, в названии катиона основной соли приставка гидроксо- (например,  $\text{Ca}(\text{HO}_2)_2$  - гидрокарбонат кальция,  $\text{BaOCl}$  - хлорид гидроксобария).

Для солей характерно взаимодействие с основаниями, кислотами, другими солями, а также с металлами более активными, чем металл, входящий в состав соли,

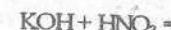
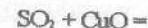


Существуют многочисленные способы получения солей (более 10), примеры которых попытайтесь привести самостоятельно.

### 3.1. Контрольные вопросы

1. Указать степени окисления элементов в следующих соединениях:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

2. Закончить уравнения следующих реакций:



3. Составить уравнения получения следующих кислот:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

4. Дать названия по международной номенклатуре следующих солей:  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaOHNO}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SnO}_2$ .

5. Составить уравнения реакций получения следующих солей: гидросульфат бария, нитрат гидроксобария, карбонат алюминия.

6. Определить, какие из перечисленных кислот образуют кислые соли:  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

7. Поясните, какими реакциями можно доказать амфотерный характер  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ .

8. Составить уравнения реакций получения хлорида магния: а) действием кислоты на металл; б) действием соли на соль.

### 3.2. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

#### КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы. Ознакомиться с основными классами неорганических соединений. Изучить методы их получения, свойства, международную номенклатуру соединений.

#### Опыт 1. Растворимость оксидов. Методы получения гидроксидов.

а) Прямой метод получения гидроксидов. В две пробирки с равным количеством воды (~ 1/4 пробирки по высоте) добавить небольшие количества соответственно  $\text{CaO}$  и  $\text{CuO}$ . Встряхнуть и добавить фенолфталеина. По изменению окраски раствора сделать вывод о растворимости оксидов. Написать уравнение реакции. Дать название полученного соединения. В чем заключается прямой метод получения гидроксидов?

б) Косвенный метод получения гидроксидов. К раствору соли  $\text{NiSO}_4$  добавить раствор  $\text{NaOH}$  до выпадения осадка. Обратить внимание на его цвет и вид.

Написать уравнение реакции. В чем заключается косвенный метод получения гидроксидов? Почему дигидроксид никеля нельзя получить прямым методом?

Опыт 2. Солеобразование оксидов. В пробирку насыпать небольшое количество черного порошка  $\text{CuO}$ , налить раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), нагреть пробирку на спиртовке до появления окраски у раствора. Написать уравнения реакции. Дать ее название по международной номенклатуре.

Опыт 3. Свойства амфотерных гидроксидов. Получить косвенным методом гидроксид  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Разделить осадок на две части. К одной части добавить раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), к другой части - раствор  $\text{NaOH}$  (1н.). Написать уравнения реакций. Какие свойства проявляет этот гидроксид? Дать названия образовавшихся солей по международной номенклатуре.

Опыт 4. Получение различных типов солей.

а) получение средней соли. К раствору соли  $\text{BaCl}_2$  прилить раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Обратить внимание на цвет полученного осадка. Написать уравнение реакции. Дать название полученной соли по международной номенклатуре.

б) получение кислой соли. В раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  пропустить струю  $\text{CO}_2$  из аппарата Киппа до образования осадка  $\text{CaCO}_3$ , затем продолжать пропускание газа до растворения осадка. Написать уравнения проходящих реакций (во второй реакции принимает участие вода). Дать название образующейся кислой соли по международной номенклатуре.

в) получение основной соли. К раствору сульфата кобальта (II) прилить немного  $\text{NaOH}$  до образования осадка основной соли синего цвета. Написать уравнение реакции. Дать название соли по международной номенклатуре.

Вывод. Перечислить основные классы неорганических соединений. Сделать заключение о методах получения и свойствах изученных классов неорганических соединений.

#### 4. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО УЧЕНИЯ

Атомно-молекулярное учение является одним из основополагающих теоретических начал химии. В его основе лежат представления о дискретности вещества (составимости из отдельных частиц). Такими частицами, в частности, являются атомы и молекулы.

Атом - это наименьшая частица химического элемента, входящая в состав простых и сложных веществ. Молекула - это наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию.

Каждый атом обладает определенной массой, значение которой чрезвычайно мало (от  $1 \cdot 10^{-24}$  до  $1 \cdot 10^{-22}$  г) и недоступно для непосредственного измерения. Пользоваться такими значениями в химических расчетах неудобно, поэтому на практике вместо абсолютных масс атомов используются относительные атомные массы (обозначение  $A_r$ ).

За основу шкалы относительных атомных масс выбран изотоп углерода  $^{12}\text{C}$ , для которого значение относительной атомной массы установлено равным 12,0000 (точно). По современной шкале атомной единицей массы (а.е.м.) является углеродная единица (1/12 часть атома  $^{12}\text{C}$ ), равная  $1,66057 \cdot 10^{-24}$  г (по данным 1980 г.). Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) каждые два года публикует сводку уточненных значений  $A_r$  для всех химических элементов.

Относительная атомная масса элемента - это число, показывающее, во сколько раз масса одного атома данного элемента больше 1/12 части массы атома изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

Относительные атомные массы элементов приведены в Периодической таблице элементов Д.И. Менделеева. Для большинства элементов указаны варианты относительных атомных масс природной смеси изотопов с учетом содержания каждого изотопа в природе, поэтому значения  $A_r$  сильно отличаются от целочисленных значений. Например, хлор в природе

встречается в виде двух изотопов с  $A_r = 35$  (75,77%) и с  $A_r = 37$  (24,23%), поэтому  $A_{r\text{ cl}} = 35,453$ .

Каждое химическое соединение имеет свое значение относительной молекулярной массы (обозначение  $M_r$ ). Относительная молекулярная масса химического соединения - это число, показывающее, во сколько раз абсолютная масса одной молекулы этого соединения больше атомной единицы массы.

Поскольку основой молекул являются атомы, то между относительной молекулярной массой соединения и относительными атомными массами элементов существует прямая связь. Значение  $M_r$  для соединения находят по его формуле суммированием относительных атомных масс элементов, входящих в состав этого соединения.

Следует напомнить, что для простых веществ, имеющих молекулярное строение (что отражено в их формулах), в химических расчетах следует применять значения  $M_r$  (а не  $A_r$ ).

Соотношения масс элементов в соединениях устанавливает закон постоянства состава, выведенный на основании анализа химических соединений. Его современная формулировка гласит: каким бы способом ни было получено вещество, его химический состав и свойства остаются постоянными.

В каждом сложном веществе (независимо от способа его получения) сохраняются неизменными соотношения чисел атомов и масс входящих в его состав элементов. При этом отношение чисел атомов различных элементов выражается небольшими целыми числами. Так, для воды,  $H_2O$ , они составляют 2:1, для диоксида углерода,  $CO_2$ , - 1:2, для оксида азота(III),  $N_2O_3$  - 2:3. Эти числа и определяют состав указанных сложных веществ.

Закон кратных отношений гласит: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы атомов одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу атомов другого элемента, соотносятся между собой как небольшие целые числа.

Например, сера образует два оксида - диоксид,  $SO_2$ , и триоксид,  $SO_3$ . Массовое отношение серы и кислорода в  $SO_2$  равно  $32 : (2 \cdot 16) = 32 : 32$ , а в  $SO_3$ , соответственно  $32 : (3 \cdot 16) = 32 : 48$ . Отсюда следует, что на каждые 32 массовые части серы в этих соединениях приходится 32 и 48 массовых частей кислорода, т.е. отношение массовых частей кислорода действительно является отношением небольших целых чисел ( $32 : 48 = 2 : 3$  ).

Химические реакции протекают между веществами, а поскольку вещества состоят из атомов, молекул или ионов, то химические реакции являются по сути взаимодействиями отдельных атомов, молекул или ионов.

На практике (в химической промышленности или в лаборатории) реакции проводят с макроточествами веществ, каждое из которых включает очень большое число частиц. Для того чтобы различать микро- и макро области химии, введено понятие о количестве вещества (обозначение  $n$  или  $v$ ) - физико-химической величине, характеризующей макропорцию этого вещества. Единицей количества вещества является моль. В Международную систему единица количества вещества включена как основная единица наряду с единицами длины, времени, массы, силы электрического тока и силы света.

Моль - это количество вещества, которое содержит столько определенных структурных элементов (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько атомов содержится в 12 г (точно) изотопа  $^{12}C$ .

При использовании термина "моль" следует указывать частицы, к которым относится этот термин: "моль молекул водорода", "моль атомов водорода" и др.

Число частиц, содержащихся в одном моле любого вещества, называется числом Авогадро, оно равно  $6,022045 \cdot 10^{23}$ . Физико-химическая константа, отвечающая этому числу, называется постоянной Авогадро (обозначение  $N_A$ ):

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Постоянная Авогадро определена с достаточно большой точностью при использовании различных методов и объектов.

Следует напомнить, что запись формул химических веществ в уравнениях реакций означает не только то, что реагируют отдельные частицы веществ, но также и соответствующие их макроколичества (число молей).

Из уравнения химической реакции



следует, что между собой реагируют 2 моль Na и 2 моль H<sub>2</sub>O и при этом образуются 2 моль NaOH и 1 моль H<sub>2</sub>.

Химические вещества реагируют в количествах, пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. При этом значения масс реагирующих веществ никак не определяются непосредственно уравнением реакции и не пропорциональны стехиометрическим коэффициентам.

Чтобы соотнести между собой количество вещества и его массу, введено понятие о молярной массе, отвечающей единице количества вещества (обозначение  $M$ ). Молярная масса - это масса одного моля вещества. Единицей молярной массы является килограмм на моль (кг/моль), в химической практике чаще используется дольная единица - грамм на моль (г/моль).

Числовое значение молярной массы для одноатомного простого вещества равно относительной атомной массе данного элемента, а для любого соединения - его относительной молекулярной массе.

При известной некоторой массе вещества  $m$  его количество может быть определено из следующего соотношения:

$$n(v) = m/M.$$

Например, при массе образца гидрооксида натрия ( $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ г/моль}$ ) в 120 г количество вещества равно:

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{120(\text{г})}{40(\text{г / моль})} = 3 \text{ моль.}$$

При рассмотрении многочисленных формул химических соединений и уравнений химических реакций становится очевидным, что элементы соединяются друг с другом не в любых количествах, а вещества реагируют между собой также не в произвольных соотношениях. Собственно формулы химических соединений и показывают в каких количествах элементы равнозначны (эквивалентны) при образовании данного соединения, а уравнения химических реакций указывают в каких количествах реагенты и продукты эквивалентны при прохождении данной реакции.

Эквивалентом элемента считают такое его количество, которое соединяется с молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Из определения следует, что единицей измерения эквивалента является моль.

Формулы веществ



показывают, что эквиваленты хлора, кислорода, азота и углерода составляют соответственно: 1 моль, 1/2 моль, 1/3 моль, 1/4 моль; если учесть, что валентность этих элементов соответственно равна I, II, III и IV, то очевидна связь между эквивалентом элемента и его валентностью в данном соединении:

$$\mathcal{E} = 1/\text{валентность (моль).}$$

Под эквивалентной массой (мольной массой эквивалентов) (обозначение  $M_e$ ) понимают массу одного эквивалента. Единицей эквивалентной массы является килограмм на моль (кг/моль), но в химической практике чаще используется дольная единица - грамм на моль (г/моль).

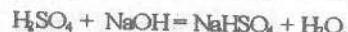
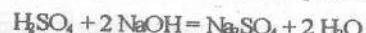
При некоторой известной массе вещества  $m$  число его эквивалентов  $n_e$ , может быть определено из выражения

$$n_e = m/M_e \quad (\text{моль}).$$

Эквивалентом сложного вещества считают такое его количество, которое в данной реакции взаимодействует с одним эквивалентом любого

другого вещества. Из этого следует, что эквиваленты химических соединений обязательно определяются характером происходящих превращений.

Так, очевидно, что эквивалент серной кислоты в реакциях



будет различным и равным 1/2 моль и 1 моль соответственно.

При определении эквивалентов сложных веществ необходимо иметь в виду следующее:

- эквивалент кислоты равен 1/ активная основность;
- эквивалент основания равен 1/ активная кислотность;
- эквивалент соли равен 1/ число активных связей;
- эквивалент окисда равен сумме эквивалента элемента и кислорода.

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент вещества определяется его количеством, приходящимся на один присоединяемый (для окислителя) или отдаваемый (для восстановителя) электрон.

Например, для реакции



в которой степень окисления Mn изменяется с +7 до +4 (присоединяется  $3e^-$ ) эквивалент  $\text{KMnO}_4$  равен  $1/3$  моль.

Было установлено, что вещества взаимодействуют между собой в количествах пропорциональных их эквивалентам. В соответствии с законом эквивалентов массы взаимодействующих веществ пропорциональны их эквивалентным массам, а количества всех участников реакции (реагентов и продуктов) одинаковы:  $n_1 = n_2 = n_3$  и т.д. Это положение значительно упрощает химические расчеты и позволяет находить требуемые количества и массы веществ без составления уравнения химической реакции.

Например, требуется определить количество и состав соли, которая образуется при взаимодействии 147 г фосфорной кислоты,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с гидроксидом кальция, если эквивалент кислоты при этом равен 1/2 моль.

Эквивалент кислоты определяется по выражению  $1 / \text{активная основность}$ . Поскольку в условии сказано, что  $\text{ЭH}_3\text{PO}_4 = 1/2$  моль, то ее активная основность равна двум, и при взаимодействии с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  будет образовываться кислая соль состава  $\text{CaHPO}_4$ . Мольная масса эквивалента кислоты в данном случае равна

$$M_{\text{ЭH}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2} = \frac{98(\text{г/моль})}{2} = 49(\text{г/моль}),$$

в число эквивалентов кислоты равно

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m}{M_3} = \frac{147(\text{г})}{49(\text{г/моль})} = 3 \text{ моль}.$$

Поскольку количество эквивалентов всех веществ, участвующих в реакции одинаково, то очевидно, что в реакции будет образовываться 3 моль соли состава  $\text{CaHPO}_4$ .

В химических процессах объем реакционной смеси в отличие от массы может изменяться, иногда довольно существенно. Это происходит, если в реакции участвуют газообразные реагенты и (или) продукты. Изменение объема каждого газа подчиняется определенным закономерностям. Объем газа при постоянных физических условиях пропорционален массе газа. Отсюда следует, что в химических расчетах массу газов можно заменять их объемами. Объемные соотношения в химических реакциях между газами определяет закон объемных отношений, который был установлен опытным путем:

в химических реакциях объемы газообразных веществ (реагентов и продуктов) относятся между собой как небольшие целые числа.

Например, при взаимодействии водорода и хлора одна объемная часть молекуларного водорода и такая же объемная часть молекуларного хлора образуют две объемные части хлороводорода:



Основным газовым законом является закон Авогадро:

в равных объемах различных газов при одинаковых физических условиях содержится одно и то же число молекул.

Закон объясняет простые объемные отношения реагирующих и образующихся газов. Авогадро разработал способ определения молярной массы  $M_B$  неизвестного газа В (или пара) из установленной плотности  $D_A$  этого газа по другому (известному) газу А (относительная плотность газа):

$$M_B = D_A \cdot M_A \quad (p, T = \text{const}).$$

Из положений о том, что один моль любого вещества содержит число частиц, равное числу Авогадро, а также, что равные числа частиц различных газов при одинаковых физических условиях содержатся в равных объемах этих газов, вытекает следствие:

равные количества любых газообразных веществ при одинаковых физических условиях (давлении, температуре) занимают равные объемы.

В частности, объем одного моля любого газа (при  $p, T = \text{const}$ ) имеет одно и то же значение. Следовательно, уравнение реакции, протекающей с участием газов, задает не только соотношение их количеств и масс, но и объемов.

Объем газа вещества, называется молярным объемом (обозначение  $V_m$ ). Единица молярного объема газа - кубический метр на моль ( $\text{м}^3/\text{моль}$ ), но чаще используются дольные единицы - литр (кубический дециметр) на моль ( $\text{л}/\text{моль}$ ,  $\text{дм}^3/\text{моль}$ ).

При давлении 101,3 кПа и температуре 273,15 К (нормальные условия, н.у.) молярный объем газа, по свойствам близкого к идеальному газу, равен

$$V_m = 2,241383 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 22,4 \text{ л}/\text{моль}.$$

Молярный объем газа при нормальных условиях является фундаментальной величиной, которая широко используется в химических расчетах.

Зная объем некоторого газа  $V$  при заданных условиях, можно определить количество вещества  $n$  в этом объеме, и наоборот, по количеству вещества  $n$  в данной порции газа можно найти объем этой порции  $V$ :

$$n = V / V_m; \quad V = V_m \cdot n.$$

Например, для 1 м<sup>3</sup> некоторого газа (при н.у.) количество вещества равно:

$$n = 1000 \text{ (л)} / 22,4 \text{ (л}/\text{моль}) = 44,6 \text{ моль.}$$

Порция некоторого газа (при н.у.), количество вещества в которой равно 5,2 моль, занимает объем:

$$V = 22,4 \text{ (л}/\text{моль}) \cdot 5,2 \text{ (моль)} = 116,5 \text{ л.}$$

Частицы (атомы, молекулы) реально существующих газов обладают собственными размерами, занимают некоторый объем пространства и не вполне независимы друг от друга. Силы физического взаимодействия между частицами газа затрудняют их движение и уменьшают их подвижность. Поэтому причинам газовые законы и следствия из них достаточно строго обоснованы только для разреженных реальных газов, для которых расстояние между частицами значительно превышает собственный размер частиц газа, а взаимодействие между частицами сведено к минимуму. При условиях близких к атмосферному газовые законы становятся приближенными, а при высоких давлениях не выполняются совсем.

В связи с этим в теории принята абстракция - состояние идеального газа, при котором частицы газа рассматриваются как геометрические точки с нулевыми размерами, не взаимодействующие друг с другом. Реальный газ приближается к модели идеального газа тем в большей степени, чем выше различается температура равновесной конденсации этого газа и температура, при которой этот газ находится.

В химических реакциях указанные выше нормальные условия практически не реализуются. Поэтому, прежде чем проводить какие-либо расчеты или сопоставления, измеренные при некоторых других условиях объемы газов необходимо пересчитывать.

Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением объединенного газового закона

$$pV/T = \text{const} \quad \text{или} \quad pV/T = p_0V_0/T_0,$$

где  $p, V$  и  $T$  - параметры некоторого состояния идеального газа;  $p_0 V_0$  и  $T_0$  - параметры, отвечающие нормальным условиям.

Соотношение  $pV / T$  является постоянной величиной при любых заданных значениях  $p$  и  $T$  для любого измеренного объема идеального газа, следовательно, оно постоянно и для молярного объема идеального газа при нормальных условиях:

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{101325(\text{кПа}) \cdot 22,4138(\text{л}/\text{моль})}{27315(\text{К})} = 8,31441 \frac{\text{кПа} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

поскольку произведение объема на давление есть энергия  $W (= pV)$ , то и произведение единиц объема ( $\text{м}^3$ ) и давления (Па) есть единица энергии - джоуль (Дж). Значение постоянной  $R$  составляет:

$$R = 8,31441 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \approx 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Физико-химическая константа  $R$  называется универсальной газовой постоянной.

Соотношение между параметрами идеального газа описывается уравнением Клапейрона - Менделеева:

$$pV = nRT.$$

Это уравнение устанавливает связь между давлением, объемом и температурой любой порции газа со свойствами идеальной модели, поэтому называется уравнением состояния идеального газа.

Уравнения состояния идеального газа позволяет проводить расчеты параметров реальных газов при физических условиях отличных от нормальных.

В соответствии с рекомендацией ИЮПАК концентрацией растворенного вещества в растворе называют отношение его количества или массы к объему раствора; концентрацию обычно выражают в моль/л или г/л. Концентрация является отношением не однотипных величин. Те же значения, которые являются отношением однотипных величин, например, отношение массы

растворенного вещества к массе раствора, и формально не имеют размерности, называются долями. Таким образом, состав раствора может быть передан как концентрацией, так и долей растворенного вещества.

Массовая доля растворенного вещества  $\omega$  - это отношение массы растворенного вещества к массе раствора.

Например, в 100 г воды растворено 15,6 г нитрата калия; массовая доля нитрата калия в этом растворе равна

$$\omega_{\text{KNO}_3} = \frac{15,6(\text{г})}{15,6(\text{г}) + 100(\text{г})} = 0,135 \text{ или } 13,5\%.$$

Объемная доля растворенного вещества  $V$  - это отношение объема растворенного вещества к объему раствора.

Например, объемная доля спирта в 120 мл раствора, приготовленного разбавлением водой 24,5 мл спирта, равна

$$V_m = \frac{24,5(\text{мл})}{120(\text{мл})} = 0,204 \text{ или } 20,4\%(\text{o.b.}).$$

Между плотностью раствора и его составом существует взаимосвязь, которая может быть выражена либо в графической, либо в табличной форме (табл. 2). Поэтому состав раствора можно установить, если измерить его плотность.

Молярная концентрация, ( $M$ ) определяется количеством вещества, находящимся в 1 л раствора:

$$M = n / V_{(p)}.$$

Единица молярной концентрации - моль на кубический метр (моль/ $\text{м}^3$ ); в химической практике чаще используется размерность моль на литр (моль/л).

Молярная концентрация эквивалентов ( $c_{\text{экв.}}$ ) - нормальная концентрация, ( $n$ ) - определяется числом эквивалентов растворенного вещества, находящихся в 1 л раствора:

$$c_{\text{экв.}}(n) = n / V_{(p)}.$$

Весьма важным является то, что равные объемы различных растворов одинаковой нормальности содержат равное число эквивалентов растворенных веществ:

$$c_{\text{нр.1}} \cdot V_1 = c_{\text{нр.2}} \cdot V_2$$

С помощью этого выражения можно производить расчеты по числу эквивалентов, используя значения концентраций и объемов растворов.

Таблица 4.1  
Плотность (г/мл) водных растворов некоторых веществ при 20°C

$\omega, \%$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl	NaOH	KOH	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O
5	1,032	1,026	1,023	1,054	1,044	0,977
10	1,066	1,054	1,047	1,109	1,090	0,958
15	1,102	1,084	1,073	1,164	1,138	0,940
20	1,139	1,115	1,098	1,219	1,186	0,923
25	1,178	1,147	1,124	1,274	1,236	0,907
30	1,219	1,180	1,149	1,328	1,288	0,892
35	1,260	1,214	1,174	1,380	1,341	-
40	1,303	1,246	1,198	1,430	1,396	-
45	1,348	1,278	-	1,478	1,452	-
50	1,395	1,310	-	1,525	1,511	-
55	1,445	1,339	-	-	-	-
60	1,498	1,367	-	-	-	-
65	1,553	1,391	-	-	-	-
70	1,611	1,413	-	-	-	-
75	1,669	1,434	-	-	-	-
80	1,727	1,452	-	-	-	-
85	1,779	1,469	-	-	-	-
90	1,814	1,483	-	-	-	-
95	1,834	1,493	-	-	-	-

На основе закона сохранения массы и закона постоянства состава для необратимой (полностью протекающей) реакции можно рассчитывать по известному значению массы одного из веществ (реагента или продукта) значения массы всех остальных веществ, участвующих в реакции. Уравнение реакции должно быть точно известно. Такие расчеты называются стехиометрическими расчетами.

Стехиометрические расчеты по уравнениям реакций основаны на соотношении:

$$m_A/m_B = n_A M_A / n_B M_B$$

#### 4.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Сколько углекислого газа выделилось при разложении 2,21 г малахита, если при этом образовалось 1,59 г оксида меди (II) и 0,18 г воды?
- При сжигании 2 г смеси серы и угля образовалось 6 г смеси сернистого газа и углекислого газа. Сколько граммов серы и угля было в первоначальной навеске?
- 36,94 г оксида свинца нагревалось в токе водорода. После того как нагревание было прекращено, количество оставшегося оксида и обрашившегося свинца составляло 36,14 г. Сколько воды образовалось в этом опыте?
- Какое количество оксида меди (II), воды и углекислого газа должно получиться при разложении 111 г малахита Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>?
- Одинаковое ли количество воды образуется при восстановлении водородом 10 г оксида меди Cu<sub>2</sub>O и 10 г оксида меди CuO?
- При восстановлении водородом навесок оксида меди Cu<sub>2</sub>O и оксида свинца Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в каждом случае было получено по 3,6 г паров воды. Какие количества оксидов были взяты для реакции?
- Сколько нужно взять оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксида олова SnO<sub>2</sub>, чтобы при восстановлением углем получить по 10 г металла?
- При восстановлении оксидов ZnO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PbO<sub>2</sub> оксидом углерода при нагревании было получено по 10 г каждого металла. Сколько всего литров оксида углерода (измеренного при н.у.) было израсходовано?
- Вычислите массу в граммах: а) одного атома серебра, б) одной молекулы воды.
- Во сколько раз абсолютная масса одного атома алюминия больше абсолютной массы одного атома бериллия? Можно ли ответить на этот вопрос, не прибегая к вычислениям?
- Наша плотность меди (8,92 г/см<sup>3</sup>), вычислите объем, приходящийся на один молекулы в ее кристаллической решетке.

## 4.2 ИНСТРУКЦИЯ

к лабораторной работе

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Цель работы Определить молекулярную массу  $\text{CO}_2$  на основе экспериментальных данных. Для расчета использовать следующие методы определения молекулярной массы газа или пара:

$$a) pV = (m/M)RT \quad b) M = p \cdot V_{\text{н.у.}} \quad c) M_1 = D \cdot M_2$$

#### ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

- Сухую колбу, закрытую пробкой, взвесить на весах с точностью до 0,01 г ( $m_1$ ).
- Наполнить колбу углекислым газом из аппарата Киппа. При этом газоотводную трубку от аппарата следует опустить как можно ближе ко дну колбы. Наполнение считать законченным, когда горящая лучина тухнет возле горловины колбы. Закрыть колбу пробкой.
- Взвесить колбу наполненную газом на весах ( $m_2$ ).
- Заполнить колбу водой до отметки. Определить объем воды, равный объему колбы, с помощью мерного цилиндра ( $V$ , мл).
- Определить атмосферное давление (кПа) и температуру воздуха в лаборатории ( $^{\circ}\text{C}$ ). перевести значение температуры в абсолютную шкалу ( $T$ , К).

Экспериментальные данные и расчеты внести в таблицу

Экспериментальные данные						Расчеты							
$m_{1,\text{г}}$	$m_{2,\text{г}}$	$V, \text{мл}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$T, \text{К}$	$p, \text{kPa}$	$V_{\text{н.у.}}$	$m_{3,\text{г}}$	$m_{4,\text{г}}$	$m_{5,\text{г}}$	$D$	$M_1$	$M_2$	$M_3$

#### Расчеты

- Привести объем газа в колбе к нормальным условиям ( $V_{\text{н.у.}}$ ) по формуле  $pV/T = p_{\text{н.у.}}V_{\text{н.у.}}/T_{\text{н.у.}}$ .
- Рассчитать массу воздуха в колбе ( $m_6$ ), если масса 1 л воздуха при н.у. составляет 1,293 г.

3. Рассчитать массу колбы с пробкой:  $m_4 = m_1 - m_3$ .

4. Рассчитать массу диоксида углерода, находившегося в колбе:  $m_5 = m_2 - m_4$ .

5. Рассчитать относительную плотность диоксида углерода по воздуху:  $D_1 = m_5/m_6$ .

6. Рассчитать молекулярную массу диоксида углерода тремя способами:

- по уравнению Менделеева-Клапейрона;
- на основании молярного объема газа;
- по относительной плотности газа.

Определить относительную ошибку опыта в каждом из трех случаев по формуле

$$\Delta = + / - [(M_{\text{теор.}} - M_{\text{эксп.}}) / M_{\text{теор.}}] \cdot 100\%.$$

Вывод. Дать определение молекулярной массы вещества. установить, какое экспериментальное значение в наибольшей степени приближается к теоретическому. Почему?

## 4.3 ИНСТРУКЦИЯ

к лабораторной работе

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ ЦИНКА

Цель работы: Экспериментальное определение молярной массы эквивалентов цинка на основании взаимодействия образца известной массы с серной кислотой. По выделившемуся объему водорода, используя уравнение Менделеева-Клапейрона, найти массу водорода и, используя закон эквивалентов, определить молярную массу эквивалентов цинка. Сравнить найденную величину с теоретическим значением и определить ошибку опыта.

#### ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. В реакционную пробирку налить приготовленный раствор серной кислоты (приблизительно 1/3 ее объема).

2. Помощью соединительного сосуда установить уровень жидкости в измерительной бирюлке на нулевую отметку.

3. На край пробирки, закрепленной в наклоненном положении, положить навеску цинка ( $m_{Zn}$ ). Осторожно соединить пробирку с бюреткой таким образом, чтобы цинк не попал в кислоту.
4. Убедиться в герметичности собранного прибора, для чего кратковременно поднять соединительный сосуд выше уровня жидкости в бюретке. При этом уровень жидкости в бюретке должен оставаться на нулевой отметке.
5. Перевести пробирку в вертикальное положение. При этом навеска цинка должна полностью попасть в кислоту.
6. Во время опыта следует поддерживать одинаковый уровень жидкости в бюретке и соединительном сосуде, для чего время от времени соединительный сосуд опускают вниз. После окончания опыта точно определить объем водорода ( $V_{H_2}$ ), который вытеснил жидкость из бюретки. Во время замера уровни жидкости в бюретке и соединительном сосуде должны точно совпадать.

Экспериментальные данные и расчеты занести в таблицу.

Экспериментальные данные				Расчеты					
$m_{Zn}, \text{г}$	$t^{\circ}\text{C}$	T, K	$P_{\text{атм}}$	$P_{H_2O}$	$V_{H_2\text{нн}}$	$p_{H_2}$	$m_{H_2}, \text{г}$	$M_{\text{экв}} Zn$	Ошибка, %

#### Расчеты

1. Рассчитать парциальное давление водорода в бюретке над водой по формуле  $p_{H_2} = p_{\text{атм}} - p_{H_2O}$ , где  $p_{\text{атм}}$  - атмосферное давление;  $p_{H_2O}$  - давление насыщенного водяного пара при данной температуре (по табличным данным);  $p_{H_2}$  - парциальное давление водорода.
2. По уравнению Менделеева-Клапейрона рассчитать массу водорода, который образовался во время опыта.
3. На основании закона эквивалентов ( $m_{H_2} / m_{Zn} = M_{\text{экв}} H_2 / M_{\text{экв}} Zn$ ) рассчитать молярную массу эквивалентов цинка. Определить относительную ошибку опыта:

$$\Delta = +/- [(M_{\text{экв}} - M_{\text{экв.теор}}) / M_{\text{экв.теор}}] \cdot 100\%.$$

**Выход:** Дать определение эквивалента и молярной массы эквивалентов. Найти соответствующие ошибки.

#### 4.4. ИНСТРУКЦИЯ

к лабораторной работе

#### ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ. ТИТРОВАНИЕ

**Цель работы.** Приготовить раствор заданной концентрации (приблизительно 0,1 н.) и установить ее точное значение титрованием. Метод титрования основан на измерении количества реагирующих веществ, концентрация одного из которых известна. Титрование проводят постоянным прибавлением одного реагента ко второму. Окончание реакции определяется с помощью индикатора. Концентрацию рассчитывают, исходя из соотношений между объемами растворов веществ, вступающих в реакцию, и их молярных концентраций эквивалентов:

$$V_1 \cdot C_{\text{экв.1}} = V_2 \cdot C_{\text{экв.2}}$$

#### Ход выполнения работы

1. Справочно: плотность исходной соляной (или серной) кислот с помощью цинкметра.
2. По таблице установить по плотности массовую долю исходного раствора кислоты.
3. Рассчитать массу и объем исходного раствора кислоты, который необходим для приготовления заданного раствора и заданного объема, соответствующего объему мерной колбы.
4. Снять расчетенный объем исходной кислоты с помощью бюретки в мерную колбу. Заполнить колбу водой до отметки и тщательно перемешать реагент встряхиванием.
5. Нанести в бюретку раствор NaOH (концентрация 0,1 н.). Вытеснить воздух из низких бюретки и установить уровень раствора щелочи в бюретке на нулевую отметку.

6. Набрать пипеткой определенный объем (например, 10 мл) раствора приготовленной кислоты и вылить его в коническую колбу. Добавить к раствору 2-3 капли фенолфталеина и приступить к титрованию. Для чего доливать постепенно в колбу с кислотой раствор щелочи из бюретки, взбалтывая раствор в колбе и управляя зажимом бюретки.

7. Прибавление щелочи прекратить, как только появится слабо розовое окрашивание, которое не исчезает при взбалтывании. Определить по делениям бюретки объем щелочи, который был использован на нейтрализацию кислоты. Повторить титрование дважды, найти среднее значение объема щелочи и рассчитать молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты.

Пример расчета объема исходного раствора кислоты, необходимого для приготовления заданного раствора:

$$V = \frac{V_k c_{\text{из.к}} M_e 100}{\omega \% \rho} (\text{мл}), \text{ где}$$

$V_k$  - объем мерной колбы (л);  $c_{\text{из.к}}$  - молярная концентрация эквивалентов раствора приготавливаемой кислоты;  $M_e$  - молярная масса эквивалентов кислоты;  $\omega, \%$  - массовая доля исходного раствора;  $\rho$  - плотность исходного раствора, (г/мл).

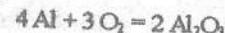
Титрование	Объем раствора кислоты	Объем раствора щелочи	Среднее значение объема щелочи	Молярная концентрация эквивалентов кислоты
1 определение				
2 определение				
3 определение				

Вывод. Сравнить значения заданной и полученной концентраций кислоты.

## 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, в результате которых изменяется степень окисления одного или нескольких участвующих в реакции элементов. Отдача атомом электронов, сопровождающаяся повышением его степени окисления, называется окислением; присоединение атомом электронов, приводящее к понижению его степени окисления, называется восстановлением. Вещество, в состав которого входит окисляющийся элемент, называется восстановителем; вещество, окисляющее восстанавливющийся элемент, называется окислителем.

Так, в реакции



алюминий повышает степень окисления от 0 до +3 и служит восстановителем; в результате реакции восстановленная форма алюминия (свободный алюминий) окисляется и превращается в сопряженную с ней окисленную форму (алюминий в степени окисления +3). Кислород в этой реакции понижает степень окисления от 0 до -2 и служит окислителем; в результате реакции окисленная форма кислорода (свободный кислород) восстанавливается и превращается в сопряженную с ней восстановленную форму (кислород в степени окисления -2). Оба процесса - окисление и восстановление - протекают одновременно. При этом общее число электронов, отданных восстановителем, равно общему числу электронов, принятых окислителем.

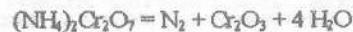
В рассмотренной реакции взаимодействуют два вещества, одно из которых служит окислителем (кислород), а другое - восстановителем (алюминий). Такие реакции относятся к реакциям межмолекулярного окисления-восстановления.

Реакции



служит примером реакций самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования), в которых функции окислителя и восстановителя выполняет один и тот же элемент (в данном случае сера). Подобные реакции возможны, если соответствующий элемент находится в исходном соединении в промежуточной степени окисления.

В реакции



восстанавливается хром, поникающий степень окисления от +6 до +3, а окисляется азот, повышающий степень окисления от -3 до 0. Оба эти элемента входят в состав одного и того же исходного вещества. Реакции такого типа называются реакциями внутримолекулярного окисления - восстановления.

Элементы, находящиеся в высшей степени окисления, могут только восстанавливаться, так как их атомы способны лишь принимать электроны. Напротив, элементы находящиеся в низкой степени окисления, могут только окисляться, поскольку их атомы способны лишь отдавать электроны. Вещества, содержащие элементы в промежуточных степенях окисления, обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Такие вещества способны и принимать, и отдавать электроны, в зависимости от партнера, с которым они взаимодействуют, и от условий проведения реакции.

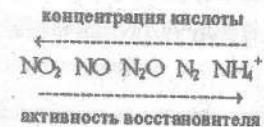
Окислительные свойства характерны для типичных неметаллов ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $O_2$ ) в свободном состоянии. Галогены, выступая в качестве окислителей, приобретают степень окисления -1, причем от фтора к йоду окислительные свойства ослабевают.

Наиболее важными окислителями среди кислородосодержащих кислот и их солей являются  $KMnO_4$ ,  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , концентрированная серная кислота, азотная кислота и нитраты, кислородосодержащие кислоты галогенов и их соли.

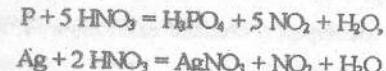
Следует особо охарактеризовать свойства азотной кислоты, проявляющую окислительную способность за счет азота в степени окисления +5, которая усиливается с ростом концентрации кислоты. В

концентрированном состоянии азотная кислота окисляет большинство элементов до их высшей степени окисления.

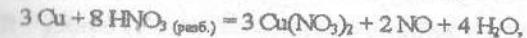
Состав продуктов восстановления  $HNO_3$  зависит от активности восстановителя и концентрации кислоты: чем активнее восстановитель и более разбавлена кислота, тем глубже протекает восстановление азота:



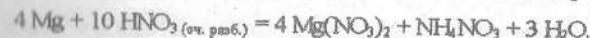
Поэтому при взаимодействии концентрированной  $HNO_3$  с неметаллами или с неактивными металлами образуется диоксид азота:



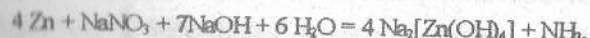
При действии разбавленной азотной кислоты (~35%-ной концентрации) на неактивные металлы может выделяться оксид азота (II)



или на активных металлах - оксид азота (I) или свободный азот,  $N_2$ . Сильно разбавленная азотная кислота при действии на активные металлы может восстанавливаться до иона аммония, образующего с кислотой нитрат аммония:



Ион  $NO_3^-$  проявляет окислительные свойства не только в кислой, но и в щелочной среде. При этом в растворах ион  $NO_3^-$  восстанавливается активными металлами до  $NH_4^+$ :



или в щелочах - до соответствующих нитритов:



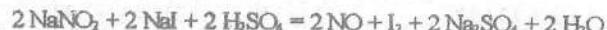
Кислородосодержащие кислоты галогенов (например,  $HClO$ ,  $HClO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HIO_3$ ) и их соли, действуя в качестве окислителей, обычно восстанавливаются до степени окисления галогена -1 (в случае хлора и брома) или 0 (в случае йода).

Типичными восстановителями являются активные металлы (щелочные и щелочноземельные, цинк, алюминий, железо и др.), а также некоторые неметаллы, такие, как водород, углерод, фосфор, кремний. В бескислородных кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и их солях носителями восстановительной функции являются анионы, которые, окисляясь, обычно образуют элементарные вещества. В ряду галогенид-ионов восстановительные свойства усиливаются от  $\text{Cl}^-$  до  $\text{I}^-$ .

Ряд веществ обладает окислительно-восстановительной амфотерностью, т.е. способностью проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Например, йод в свободном состоянии, пероксид водорода,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который содержит кислород в степени окисления -1, азотистая кислота и ее соли.

В последнем случае вещества, выступая в качестве восстановителей за счет иона  $\text{NO}_2^-$ , окисляются до азотной кислоты или ее солей:

$5 \text{HNO}_2 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 5 \text{HNO}_3 + 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , действуя в качестве окислителя, ион  $\text{NO}_2^-$  восстанавливается обычно до  $\text{NO}$ , а в реакциях с сильными восстановителями – до более низких степеней окисления азота:

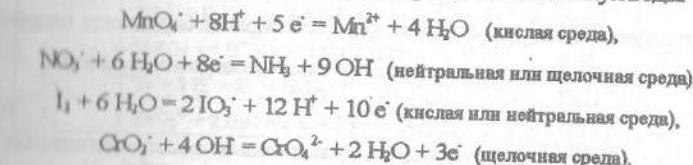


При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций рекомендуется придерживаться следующего порядка:

1. Составить схему реакции с указанием исходных и образующихся веществ, отметить элементы, изменяющие в результате реакции степень окисления, найти окислитель и восстановитель.
2. Составить схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся реально существующих в условиях реакции ионов или молекул.
3. Уравнять число атомов каждого элемента в левой и правой частях полуреакций; при этом следует помнить, что в водных растворах в реакциях могут участвовать молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ .

4. Уравнять суммарное число зарядов в обеих частях каждой полуреакции; для этого прибавить к левой или правой части полуреакции необходимое число электронов.
5. Подобрать множители (основные коэффициенты) для полуреакций так, чтобы число электронов, отдываемых при окислении, было равно числу электронов, принимаемых при восстановлении.
6. Сложить уравнения полуреакций с учетом найденных основных коэффициентов.
7. Расставить коэффициенты в уравнении реакции.

Следует помнить, что в кислых растворах избыток кислорода заменяется ионами водорода с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных – молекулами воды с образованием гидроксид-ионов; присоединение кислорода восстановителем осуществляется в кислой и нейтральных средах за счет молекул воды с образованием ионов водорода, а в щелочной среде – за счет гидроксид-ионов с образованием молекул воды:



В тех случаях, когда окислительно-восстановительная реакция проводят не в водной среде, рекомендуется не составлять уравнения полуреакций, а ограничиться подсчетом числа электронов, принимающих участие в окислении и восстановлении.

Если окислительно-восстановительную реакцию осуществлять так, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разобщены, и содействовать переходу электронов от восстановителя к окислителю по проводнику (внешней цепи), то во внутренней цепи возникает направленное перемещение электронов – электрический ток. При этом энергия внешней окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую.

Максимальное напряжение, отвечающее обратимому протеканию реакции, называется электродвижущей силой ( $E_0$ ). Если реакция осуществляется в стандартных условиях, т.е. если все вещества, участвующие в реакции, находятся в своих стандартных состояниях (см. разд. 6), то наблюдаемая при этом э.д.с. называется стандартной электродвижущей силой  $E^0$ .

Э.Д.С. может быть представлена как разность двух потенциалов, каждый из которых отвечает полуреакции, протекающей при восстановлении и окислении:  $E_0 = E_{\text{ок-дл}} - E_{\text{в-дл}} > 0$ . При этом следует учитывать, что окислителю отвечает более высокое значение потенциала, а восстановителю - более низкое.

Как и при любых других самопроизвольных процессах, прохождение окислительно-восстановительной реакции сопровождается уменьшением энергии. Таким образом, сочетание реагирующих веществ определяет направление прохождения реакции. Сопоставляя потенциалы соответствующих систем (см. табл. 3), можно заранее определять направление, в котором будет протекать окислительно-восстановительная реакция.

Таблица 3

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем в водных растворах при  $25^\circ\text{C}$

Элемент	Окислительно-восстановительный процесс	$E^0, \text{В}$
Ag	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,29
Al	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35
Au	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0,61
Br	$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,07
	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,34
Cl	$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Cr	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,13
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
Cu	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0,43

Продолжение табл. 5.1

Элемент	Окислительно-восстановительный процесс	$E^0, \text{В}$
F	$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
H	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
I	$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
	$\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,19
	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
Mn	$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0,40
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,17
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
Zn	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22

### 5.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1 Определить степень окисления серы в следующих соединениях:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

2 Указать, какие из приведенных процессов представляют собой окисление и какие - восстановление:  $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{S} \rightarrow \text{S}^{2-}$ ;  $\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ ;  $\text{K} \rightarrow \text{K}^+$ ;  $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$ ;

$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ ;  $\text{V}^{4+} \rightarrow \text{VO}_3^-$ ;  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$ ;  $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$ ;  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ .

3 Указать, какие из следующих реакций относятся к окислительно-восстановительным:

a)  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ ;

b)  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ .

- в)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 г)  $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 д)  $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{HF} = \text{HBF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ;  
 е)  $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$ .

4. Для следующих реакций указать, какие вещества и за счет каких именно элементов играют роль окислителей и какие - восстановителей:

- а)  $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 б)  $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2$ ;  
 в)  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 г)  $3\text{I}_2 + 6\text{KOH} = \text{KIO}_3 + 5\text{KI} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

5. Указать, в каких из следующих реакций пероксид водорода служит окислителем, а в каких - восстановителем:

- а)  $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 б)  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$ ;  
 в)  $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 г)  $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

6. Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления для следующих реакций:

- а)  $\text{HNO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$ ;  
 б)  $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ ;  
 г)  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCrO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$

8. Закончить уравнения реакций, в которых окислителем служит концентрированная азотная кислота:

- а)  $\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow$   
 б)  $\text{Sb} + \text{HNO}_3 \rightarrow$   
 в)  $\text{PbS} + \text{HNO}_3 \rightarrow$

9. Указать, в каком направлении могут самопроизвольно протекать следующие реакции:

- а)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  
 б)  $2\text{HIO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
 в)  $\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HIO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

## 5.2. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

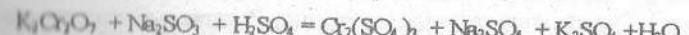
### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

**Цель работы.** Экспериментально изучить окислительные свойства простых веществ (ненеалюминий) и сложных соединений, содержащих атомы в высшей степени окисления; восстановительные свойства простых веществ(металлов) и окисленных соединений, содержащих атомы в низшей степени окисления; окислительно-восстановительную амфотерность соединений, содержащих атомы в промежуточной степени окисления. Составить уравнения реакций.

**Опыт 1. Окислительные свойства хлора.** Налить в пробирку раствор КI и прибавить хлорной воды. Как изменится цвет раствора? Почему? Схема реакции:



**Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия.** К раствору  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  добавить  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) и раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  до изменения цвета раствора. Объяснить причину изменения цвета. Схема реакции:



**Опыт 3. Восстановительные свойства алюминия.** К раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) прибавить кусочек алюминиевой стружки. Объяснить причину выделения газов.

**Опыт 4. Окислительно-восстановительная амфотерность нитротов.**

**9) восстановительные свойства нитрита натрия.** Смешать в пробирке раствор  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4). Приливать  $\text{NaNO}_2$  до обесцвечивания. Схема реакции:



б) окислительные свойства нитрита натрия. Смешать в пробирке растворы KI и NaNO<sub>2</sub>, прибавить несколько капель H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4). Что происходит? Обратить внимание на цвет паров, выделяющихся при кипячении раствора. Схема реакции:



Вывод. Для каждой реакции указать процессы окисления и восстановления окислитель и восстановитель, изменение степени окисления; вещества, которые могут проявлять только окислительные свойства, только восстановительные свойства, окислительно-восстановительную амфотерность

### 5.3. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

#### НАПРАВЛЕННОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Цель работы. Изучить возможность протекания окислительно-восстановительных реакций в заданном направлении, используя значения стандартных потенциалов полуреакций, основываясь на соотношениях  $E^{\circ} \leq E_{\text{ок-ж}}^{\circ} - E_{\text{в-ж}}^{\circ}$ ;  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ ; установить влияние характера среды на возможность протекания реакций. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

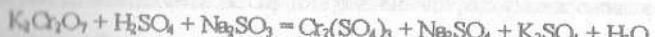
Опыт 1. Определение направления реакции. Реакция выражается схемой



Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления для прямого направления процесса, указать значения стандартных потенциалов для них. Расчетом доказать, что реакция может протекать в прямом направлении самопроизвольно. Почему невозможен обратный процесс? Проделать опыт, сливая реактивы в порядке, указанном в схеме. Использовать H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> разведения (1:4). Обратить внимание на выделение свободного йода.

Опыт 2. Выбор восстановителя в реакции. Для окислителя Fe<sup>3+</sup> подобрать восстановитель из числа ионов Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, считая, что Fe<sup>3+</sup> восстанавливается до Fe<sup>2+</sup>, а галогенид-ионы окисляются до свободных галогенов. Использовать значения стандартных потенциалов. Провести эксперимент, сливая необходимые реактивы.

Опыт 3. Зависимость окислительно-восстановительной реакции от характера среды. Реакция выражается схемой



Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления для прямого процесса. Провести эксперимент, смешивая реактивы в указанном схемой порядке. Для создания кислой среды использовать H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> разведения (1:4). Обратить внимание на окрашивание раствора сульфатом хрома (III) в зеленый цвет. Повторить опыт, не добавляя кислоты. Как влияет характер среды на осуществимость процесса?

Вывод. Указать, какие условия необходимы для самопроизвольного протекания реакции в заданном направлении, как влияет характер среды (рН) на осуществимость реакции.

#### 6. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

К важнейшим величинам, характеризующим химические системы, относятся внутренняя энергия U, энталпия H, энтропия S, и энергия Гиббса G (энтропно-изотермический потенциал). Все эти величины представляют собой функции состояния, т.е. зависят только от состояния системы, но не от способа, которым это состояние достигнуто.

Протекание химической реакции сопровождается изменением внутренней энергии реагирующих систем. Если внутренняя энергия системы уменьшается ( $\Delta U < 0$ ), то реакция протекает с выделением энергии (экзотермические реакции). Если же внутренняя энергия системы возрастает

( $\Delta U > 0$ ), то процесс сопровождается поглощением энергии из внешней среды (эндотермические реакции).

Если в результате протекания химической реакции система поглотила количество теплоты  $Q$  и совершила работу  $A$ , то изменение внутренней энергии  $\Delta U$  определяется уравнением:

$$\Delta U = Q - A.$$

Согласно закону сохранения энергии,  $\Delta U$  зависит только от начального и конечного состояний системы, но не зависит от способа осуществления процесса.

Химические реакции чаще осуществляются при постоянном давлении  $p$ . В подобных случаях для характеристики процесса удобнее пользоваться не внутренней энергией  $U$ , а энталпийей  $H$ , которая определяется соотношением:

$$H = U + pV.$$

При постоянстве давления

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

т.е. изменение энталпии равно сумме изменения внутренней энергии и совершенной системой работы расширения ( $p\Delta V$ ). Если при этом никакие другие виды работы не совершаются, то  $\Delta H = -Q_p$ , где  $Q_p$  - тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении. Для экзотермической реакции  $Q_p < 0$ , для эндотермической реакции  $Q_p > 0$ .

Изменение внутренней энергии или энталпии принято относить к тому случаю, когда все исходные вещества и все продукты реакции находятся в стандартных состояниях. Стандартным состоянием вещества при данной температуре называется его состояние в виде чистого вещества при давлении (в случае газов - при парциальном давлении данного газа), равном нормальному атмосферному давлению. Отнесенные к стандартным состояниям изменения соответствующих величин называются стандартными изменениями и снабжаются верхним индексом  $^\circ$ :  $\Delta H^\circ$  - стандартное изменение энталпии при химической реакции.

Химические уравнения, в которых указаны изменения энталпии (тепловые эффекты реакций), называются термохимическими уравнениями. Например, уравнение



означает, что при восстановлении 1 моля PbO оксидом углерода (II) выделяется количество теплоты, равное 64 кДж. Сокращения «к.», «ж.», «г.» указывают соответственно на кристаллическое, жидкое или газообразное состояния вещества.

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний участвующих в  $\circ$  реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

Важным следствием закона Гесса является положение о том, что стандартное изменение энталпии химической реакции равно сумме стандартных энталпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энталпий образования исходных веществ. Следует помнить, что при таком суммировании следует учитывать, в соответствии с уравнением реакции, число молей участвующих в реакции веществ.

## 6.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ \*

1 При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж. Рассчитать теплоту образования сульфида железа.

2 Найти количество теплоты, выделяющейся при взрыве 8,4 л гремучего газа (т.е. кислород с водородом в соотношении 1 : 2), взятого при нормальных условиях.

3 Вычислить стандартную энталпию ( $\Delta H_{298}^\circ$ ) образования  $PH_3$ , исходя из уравнения:



\* При решении задач следует пользоваться справочными таблицами.

4. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Определить  $\Delta H_{298}^{\circ}$  образования CuO.

## 6.2. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА (ЭНТАЛЬПИИ) РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Цель работы: Определить тепловой эффект реакции нейтрализации. Сравнить значение с теоретическим, а также энталпии нейтрализации сильного основания сильной кислотой и слабого основания слабой кислотой. Взаимодействие проводится в калориметре. Калориметр - прибор, с помощью которого можно измерить количество теплоты, которое выделяется в результате реакции. Калориметр имеет внутренний сосуд, изолированный от потерь тепла слоем воздуха, и оснащенный чувствительным термометром, с помощью которого измеряют температуру в опыте.

Расчетные формулы: Количество теплоты ( $Q_p$ ) рассчитывают по формуле

$$Q_p = (t_k - t_n) \Sigma C,$$

где  $t_k$  и  $t_n$  - конечная (найвысшая) и начальная температуры опыта соответственно,  $\Sigma C$  - общая теплоемкость системы:  $\Sigma C = C_e m_e + C_p m_p$ ;  $C_e$  и  $C_p$  - удельные теплоемкости стекла и жидкости, находящейся в калориметрическом сосуде;  $m_e$  и  $m_p$  - массы сосуда и жидкости.

Удельная теплоемкость стекла  $C_e = 0,753$  Дж/град; удельная теплоемкость воды (жидкости в сосуде)  $C_{H_2O} = 4,184$  Дж/град. Энталпия нейтрализации ( $\Delta H = - Q_p$ ) рассчитывается на 1 моль  $H_2O$ . Теоретическое значение энталпии нейтрализации сильного основания сильной кислотой составляет - 57,22 кДж/моль.

### ХОД ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Познакомиться с устройством калориметра. Подготовить прибор к работе взвесить калориметрический сосуд ( $m_1$ ).

2. Отмерить с помощью мерного цилиндра точно 100 мл 1 М раствора щелочи ( $m_{щ}$ ) и вылить его в калориметрический сосуд.

3. Измерить температуру в сосуде ( $t_n$ ).

4. Отмерить с помощью мерного цилиндра точно 100 мл 1 М раствора кислоты ( $m_{кис}$ ) и прилить его к раствору щелочи в калориметрический сосуд. После этого следует перемешивать раствор и фиксировать изменения температуры отметить наивысшее значение температуры ( $t_k$ ).

Принести указанные измерения для трех реакций:



$m_1$	$m_k + m_{щ}$	$t_n$	$t_k$	$\Delta H_1$	$\Delta H_2$	$\Delta H_3$

Рассчитать энталпию нейтрализации по формуле:  $\Delta H_{нейтр.} = Q_p \cdot 1000 / 100$  (Дж/моль).

Вопрос: Указать энталпию нейтрализации для каждой реакции, объяснить существо и различие этих величин.

## 7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Скорость химической реакции измеряется количеством вещества, вступившего в реакцию или образующегося в результате реакции в единице времени в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции).

В случае гомогенного процесса, протекающего при постоянном объеме, скорость реакции может быть определена также через изменения концентраций реагирующих веществ.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и от присутствия в системе катализатора. В тех

случаях, когда для протекания реакции необходимо столкновение двух реагирующих частиц (молекул, атомов) зависимость скорости реакции от концентраций определяется законом действия масс: при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Так, для реакции типа



закон действия масс выражается следующим образом:

$$v = k[A][B_2].$$

Здесь  $[A]$  и  $[B_2]$  - мгновенные концентрации вступающих в реакцию веществ, а коэффициент пропорциональности  $k$  - константа скорости реакции, значение которой зависит от природы реагирующих веществ.

При гетерогенных реакциях мгновенные концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, считаются постоянными и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс.

Зависимость скорости реакции (или константы скорости) от температуры может быть выражена уравнением:

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma.$$

Здесь  $v_t$  и  $k_t$  - скорость и константа скорости реакции при температуре  $t^\circ\text{C}$ ,  $v_{t+10}$  и  $k_{t+10}$  - те же величины при температуре  $(t + 10)^\circ\text{C}$ ,  $\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции, значение которого для большинства реакций лежит в пределах 2-4.

Скорость реакции возрастает в присутствии катализатора. Действие катализатора объясняется тем, что при его участии возникают нестабильные промежуточные соединения, распад которых приводит к образованию продуктов реакции.

При протекании химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, в соответствии с законом действия масс. Это приводит к уменьшению скорости реакции. Если реакция обратима, т.е. может протекать

в прямом, так и в обратном направлениях, то с течением времени скорость обратной реакции будет возрастать, так как увеличиваются концентрации продуктов реакции. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает состояние химического равновесия и дальнейшего изменения концентраций участвующих в реакции веществ не происходит.

В случае обратимой реакции



Зависимость скоростей прямой ( $v_{\rightarrow}$ ) и обратной ( $v_{\leftarrow}$ ) реакций от концентраций реагирующих веществ выражается соотношениями:

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow}[A][B]; v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow}[C][D].$$

В состоянии химического равновесия  $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$ , т.е.  $k_{\rightarrow}[A][B] = k_{\leftarrow}[C][D]$ .

Отсюда  $k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow} = [C][D]/[A][B] = K$ , где  $K$  - константа равновесия.

Концентрации, входящие в выражение константы равновесия, являются равновесными концентрациями. Константа равновесия - постоянная при данной температуре величина, выражющая соотношение между равновесными концентрациями продуктов (числитель) и исходных веществ (знаменатель). Чем больше константа равновесия, тем "глубже" протекают реакция, т.е. тем больше выход ее продуктов.

При изменении условий протекания реакции (температуры, давления, концентрации какого-либо из участвующих в реакции веществ) скорости прямого и обратного процессов изменяются неодинаково и химическое равновесие нарушается. В результате преимущественного протекания реакции в одном из возможных направлений устанавливается состояние нового химического равновесия, отличающееся от исходного. Процесс перехода от одного равновесного состояния к новому равновесию называется смещением химического равновесия. Направление этого смещения подчиняется принципу Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместься в таком направлении, что оказанное воздействие будет ослаблено.

Так, повышение температуры приводит к смещению равновесия в направлении реакции, сопровождающейся поглощением теплоты; повышение давления вызывает смещение равновесия в направлении уменьшения общего числа молей газообразных веществ, т.е. в направлении, приводящем к понижению давления; удаление из системы одного из продуктов реакции ведет к смещению равновесия в сторону прямой реакции; уменьшение концентрации одного из исходных веществ приводит к сдвигу равновесия в направлении обратной реакции.

### 7.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Найти значение константы скорости реакции  $A + B \rightarrow AB$ , если при концентрациях веществ A и B, равных соответственно 0,5 и 0,1 моль/л, скорость реакции равна 0,005 моль/(л·мин).
- Во сколько раз изменится скорость реакции  $2A = B \rightarrow A_2B$ , если концентрацию вещества A увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества B уменьшить в 2 раза?
- Через некоторое время после начала реакции  $3A + B \rightarrow 2C + D$  концентрации веществ составляли:  $[A] = 3$  моль/л;  $[B] = 1$  моль/л;  $[C] = 0,8$  моль/л. Каковы исходные концентрации веществ A и B?
- Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру на  $25^\circ$ ?
- Реакция  $CO + Cl_2 = COCl_2$  протекает в закрытом сосуде при постоянной температуре; исходные вещества взяты в эквивалентных количествах. К моменту наступления равновесия остается 50% начального количества CO. Определить давление равновесной газовой смеси, если первоначальное давление равнялось 100 кПа.

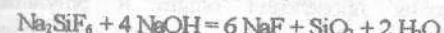
6. Какие воздействия на систему  $4HCl(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$  приведут к смещению равновесия влево?

### 7.2. ИНСТРУКЦИЯ

к лабораторной работе

#### СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Цель работы: Изучить зависимость скорости реакции



от концентрации и температуры.

В ходе работы изменяется концентрация  $Na_2SiF_6$  при постоянной концентрации щелочи. Для сохранения постоянного объема реакционной емкости концентрации щелочки уменьшаются объемом  $Na_2SiF_6$  заменяется водой. Реакцию проводят в присутствии фенолфталеина. Об окончании прохождения реакции судят по обесцвечиванию реакционной смеси. Длительность реакции определяют по секундомеру от момента смешивания растворов до момента обесцвечивания смеси. Изучение зависимости скорости этой же реакции от температуры проводится сравнением ее продолжительности при двух различных температурах (комнатной и  $\sim 60^\circ C$ ) для одних и тех же концентраций реагирующих веществ.

#### ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

- Смешать в один стакан пипеткой точно 5 мл 0,03 М раствора  $NaOH$ , в другой - в бюретки точно 10 мл 0,03 М раствора  $Na_2SiF_6$ . Добавить к раствору  $Na_2SiF_6$  одну каплю фенолфталеина и, взбалтывая раствор, быстро прилитъ к нему раствор щелочи. Определить время, прошедшее от момента смешивания растворов до обесцвечивания смеси.
- Смешать пипеткой 5 мл 0,03 М раствора  $Na_2SiF_6$ , добавить 5 мл воды и одну каплю фенолфталеина, потом смешать с 5 мл раствора щелочи. Определить, как и в первом опыте, продолжительность прохождения реакции.

3. Отмерить 2,5 мл 0,03 М раствора  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , добавить 7,5 мл воды и одну каплю фенолфталеина, а потом смешать с 5 мл 0,03 М раствора  $\text{NaOH}$ . Определить продолжительность реакции.

4. Приготовить раствор, содержащий 2,5 мл 0,03 М  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и 7,5 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , прибавив одну каплю фенолфталеина, нагреть раствор до  $\sim 60^\circ\text{C}$  и смешать с 5 мл 0,03 М раствора  $\text{NaOH}$ . Определить продолжительность реакции при этой температуре. Условия проведения опыта и результаты наблюдений представить в виде таблицы.

№ опыта	Состав смеси			Объем смеси	Т-ра смеси	Время реакції, с
	$\text{NaOH}$	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	$\text{H}_2\text{O}$			
1	5	10	-	15	20-25	
2	5	5	5	15	20-25	
3	5	2,5	7,5	15	20-25	
4	5	2,5	7,5	15	$\sim 60$	

Вывод: Как зависит скорость данной реакции от концентрации  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и температуры? Записать кинетическое уравнение для этой реакции, учитывая, что данная реакция является реакцией первого порядка по  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и ее скорость не зависит от концентрации  $\text{NaOH}$ .

### 7.3. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе **'ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ'**

Цель работы: Изучить влияние концентрации веществ на равновесие гомогенной химической реакции в водном растворе, влияние температуры на равновесие в газовой системе.

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие в гомогенной системе. Объектом изучения является обратимая реакция



Решор соединения  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ , образующегося в результате реакции, имеет красный цвет, интенсивность которого зависит от концентрации. Смещение равновесия легко наблюдать по изменению интенсивности окраски раствора.

Дополнение опыта: Налить 1/4 часть пробирки 0,0002 М раствора  $\text{FeCl}_3$  и прибавить к нему равный объем 0,006 М раствор  $\text{KCNS}$ . Смесь перемешать и разделить на четыре приблизительно равные части в четыре пробирки. К каждой из трех пробирок добавить сухие реагенты  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{KCl}$ , смеси взвесить. Сравнить интенсивность окраски образовавшихся растворов с интенсивностью окраски контрольного раствора в четвертой пробирке.

Сделать вывод, в каком направлении смещается равновесие во время добавления каждого из реагентов. Написать выражение константы равновесия данной реакции.

Опыт 2. Влияние температуры на химическое равновесие в гомогенной системе. Прибор, используемый в опыте, состоит из двух стеклянных шаров, соединенных трубкой для выравнивания давления газов. Прибор заполнен смесью двух газов:  $\text{NO}_2$  - бурого цвета и  $\text{N}_2\text{O}_4$  - бесцветного. В смеси проходит обратимая реакция:



Выполнение опыта: Опустить один шар в стакан с горячей водой, второй - в стакан с холодной водой. Наблюдать усиление окраски газа в горячей воде и ослабление в холодной. Потом охладить ранее нагретый шар и нагреть некоторый.

Сделать вывод, в каком направлении смещается равновесие этой реакции во время нагревания или охлаждения. Установить, какое направление процесса является экзотермическим.

Вывод: Сформулировать принцип Ле Шателье в общем виде и показать применение этого принципа в каждом из наблюдаемых случаев.

## 8. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При растворении в воде или других растворителях, состоящих из полярных молекул, электролиты подвергаются электролитической диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы - катионы и анионы. Электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью, называются слабыми электролитами. В их растворах устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами диссоциации - ионами. Например, в водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие



константа которого (константа диссоциации) связана с концентрациями соответствующих частиц.

Степенью диссоциации  $\alpha$  электролита называется доля его молекул, подвергшихся диссоциации, т.е. отношение числа молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

При введении в раствор слабого электролита одноименных ионов (т.е. ионов, одинаковых с одним из ионов, образующихся при диссоциации электролита) равновесие диссоциации нарушается и смещается в направлении образования недиссоциированных молекул, так что степень диссоциации электролита уменьшается. Так, прибавление к раствору уксусной кислоты ее соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$  приведет к повышению концентрации ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и, в соответствии с принципом Ле Шателье, равновесие диссоциации кислоты сместится влево.

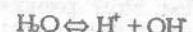
В растворах многоосновных кислот и многоокислительных оснований устанавливаются ступенчатые равновесия, отвечающие последовательным стадиям диссоциации. Так, диссоциация ортофосфорной кислоты протекает в три ступени



каждой из которых отвечает определенное значение ступенчатой константы диссоциации. Поскольку  $K_1 > K_2 > K_3$ , то в наибольшей степени протекает диссоциация по первой ступени, а при переходе к каждой последующей ступени степень диссоциации, как правило, резко уменьшается.

Электролиты, практически полностью диссоциирующие в водных растворах, называются сильными электролитами. К сильным электролитам относятся большинство солей, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ).

Сама вода, будучи очень слабым электролитом, в незначительной степени диссоциирует, образуя ионы водорода и гидроксид-ионы



Затем процессу соответствует константа диссоциации, преобразованное выражение которой представляет собой постоянную при данной температуре величину и называется ионным произведением воды:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{w}}$$

В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны и при  $25^\circ\text{C}$  составляют  $10^{-7}$  моль/л. Отсюда следует, что при этой температуре  $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ .

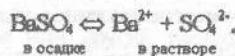
Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны, называются нейтральными растворами. В кислых растворах  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ , в щелочных растворах  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ .

Вместо концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  удобнее пользоваться их логарифмами, взятыми с обратным знаком; эти величины обозначаются символами  $\text{pH}$  и  $\text{pOH}$  и называются соответственно водородным и гидроксильным показателями:

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

В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита

устанавливается равновесие между твердой фазой (осадком) электролита и ионами электролита в растворе, например:



Если электролит очень мало растворим, допустимо использование значений концентраций ионов электролита, и тогда преобразованная константа равновесия последнего процесса представляет постоянную величину, называемую произведением растворимости (в данном случае):

$$\Pi P_{BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

При увеличении концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион) произведение концентраций ионов электролита становится больше ПР. При этом равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка. Таким образом, условием образования осадка является превышение произведения концентраций ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости.

Напротив, если в насыщенном растворе электролита уменьшить концентрацию одного из ионов (например, связав его каким-либо другим ионом), произведение концентраций ионов будет меньше значения ПР, раствор станет ненасыщенным, а равновесие между жидкой фазой и осадком сместится в сторону растворения осадка. Следовательно, растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение концентраций его ионов меньше значения ПР.

В обменных реакциях, протекающих в растворах электролитов, наряду с недиссоциированными молекулами слабых электролитов, твердыми веществами и газами участвуют также находящиеся в растворе ионы. Поэтому сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их в форме ионно-молекулярных уравнений. В таких уравнениях слабые электролиты малорастворимые соединения и газы записываются

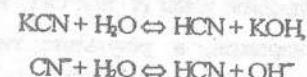
ионную форму, а находящиеся в растворе сильные электролиты - в виде ионизированных их ионов.

Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении вытеснения ионов, приводящего к образованию малорастворимых веществ (веществ или газов) или молекул слабых электролитов.

В тех случаях, когда малорастворимые вещества (или слабые электролиты) имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциированных веществ.

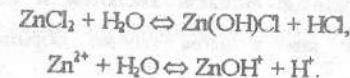
Из этого следует, что реакции нейтрализации, в которых участвуют слабые кислоты или слабые основания, - обратимы, т.е. могут протекать не только в прямом, но и в обратном направлении. Это означает, что при растворении в воде соли, в состав которой входит анион слабой кислоты или катион слабого основания, протекает процесс гидролиза, ее обменного взаимодействия с водой, в результате которого образуется слабая кислота или слабое основание.

Если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, то в результате гидролиза в растворе образуются гидроксид-ионы и он приобретает щелочную реакцию, например:



Как видно, в подобных случаях гидролизу подвергается анион соли (гидролиз по аниону).

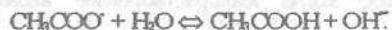
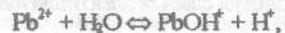
При гидролизе соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, гидролизу подвергается катион соли; при этом в растворе уменьшается концентрация ионов водорода и он приобретает кислую реакцию (нейтральную по катиону), например:



При взаимодействии с водой соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, гидролизу подвергаются как катион, так и анион соли; например, при гидролизе ацетата свинца



параллельно протекают два процесса:

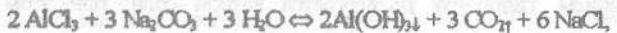


В этом случае реакция раствора зависит от относительной силы кислоты и основания, образующих соль.

Степенью гидролиза называется доля электролита, подвергшегося гидролизу. Чаще всего гидролизованная часть соли невелика, а концентрация продуктов гидролиза незначительна. Степень гидролиза данной соли тем больше, чем меньше ее концентрация. При разбавлении раствора гидролизующейся соли степень ее гидролиза возрастает.

Гидролиз солей, образованных слабыми многоосновными кислотами и слабыми многоокислочными основаниями протекает ступенчато, причем продуктами первых стадий являются соответственно кислые или основные соли.

Если в раствор гидролизующейся соли ввести реагент, связывающий образующиеся при гидролизе ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , то равновесие смешается в сторону усиления гидролиза; в результате гидролиз может протекать полностью до образования его конечных продуктов. Например, при смешении растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , в которых соответственно имеется избыток ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , взаимное усиление гидролиза приводит к выделению  $\text{CO}_2$  и образованию осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :



Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуются, так как в этом случае обратная гидролизу реакция

нейтрализации практически необратима, т.е. протекает до конца.

Сочетание отдельных компонентов, представляющее собой сложные ионы или молекулы, может образовывать в растворах электролитов комплексные соединения.

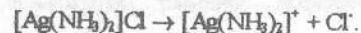
В молекуле комплексного соединения один из атомов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется комплексообразователем или центральным атомом. В непосредственной близости к нему расположены (координированы) противоположно заряженные ионы или нейтральные молекулы, называемые лигандами. Комплексообразователь и лиганды составляют внутреннюю сферу комплексного соединения. Общее число σ-связей, образуемых комплексообразователем с лигандами, называется координационным числом центрального атома. По числу σ-связей, образуемых лигандом с комплексообразователем, лиганды делятся на моно-, ди- и полидентантные.

За пределами внутренней сферы комплексного соединения находится ее внешняя сфера, содержащая положительно заряженные ионы (если внутренняя сфера комплексного соединения заряжена отрицательно) или отрицательно заряженные ионы (если комплексный ион заряжен положительно); в случае незаряженной внутренней сферы внешняя сфера отсутствует.

Ионы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического взаимодействия и в растворах легко ионизируются подобно ионам сильных электролитов. Лиганды, находящиеся во внутренней сфере комплекса, связаны с комплексообразователем координационными связями и их диссоциация в растворе осуществляется, как правило, в незначительной степени. Поэтому с помощью качественных и количественных реакций обычно обнаруживаются только ионы внешней сферы. В формулах комплексных соединений внутреннюю сферу отделяют от внешней квадратными скобками.

При вычислении заряда комплексного иона следует исходить из того, что этот заряд равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов; при этом заряд комплексообразователя принимается равным его степени окисления.

Внешнесферная диссоциация комплексных солей происходит в водных растворах практически полностью, например:



Эта диссоциация называется первичной. Обратимый распад внутренней сферы комплексного соединения называют вторичной диссоциацией. Например, образовавшийся комплексный ион диссоциирует по схеме



В результате вторичной диссоциации устанавливается равновесие между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами. Вторичная диссоциация характеризуется константой равновесия, называемой константой нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

Значения констант нестойкости различных комплексных ионов колеблются в широких пределах и могут служить мерой устойчивости комплекса. Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости.

Смещение равновесия диссоциации в системах, содержащих комплексные ионы, определяется теми же правилами, что и в растворах некомплексных электролитов, а именно: равновесие смещается в направлении возможного более полного связывания комплексообразователя или лиганда, так что концентрации этих частиц, остающихся в растворе несвязанными, принимают минимально возможные в данных условиях значения.

## 8.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1 Найти концентрацию ионов  $\text{H}^+$  в растворе, в котором концентрация гидроксид-ионов (в моль/л) составляет  $10^{-4}$ .

2 Найти концентрацию ионов  $\text{OH}^-$  в растворе, в котором концентрация ионов гидроксида (в моль/л) равна  $10^{-3}$ .

3 Вычислить произведение растворимости  $\text{PbBr}_2$  при  $25^\circ\text{C}$ , если растворимость соли при этой температуре равна  $1,32 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

4 Написать в ионно-молекулярной форме уравнения реакций, приводящих к образованию малорастворимых осадков или газов

- а)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI}$ ;
- б)  $\text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ;
- в)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$ .

5 Определить, в какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах  $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ответ обосновать.

6 Найти заряды комплексных частиц и указать среди них катионы, анионы и нейтралиты:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)\text{PO}_4]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ ,  $[(\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_2)]$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$ .

7 Написать в ионно-молекулярной и молекулярной форме уравнения обменных реакций, происходящих между:

- а)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{CuSO}_4$ ;
- б)  $\text{Na}_5[\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $\text{FeSO}_4$ .

8 Напишите две комплексные соли кобальта, отвечающие одной и той же стехиометрической формуле  $\text{CoBrSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ . Различие между ними проявляется в том, что раствор одной соли дает с  $\text{BaCl}_2$  осадок, но не образует осадка с  $\text{AgNO}_3$ , раствор же другой соли, наоборот, дает осадок с  $\text{AgNO}_3$ , но не дает осадка с  $\text{BaCl}_2$ . Написать координационные формулы обеих солей и уравнения их диссоциации на ионы.

9 В раствор, содержащему 23,35 г комплексной соли  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , добавили в

достаточном количестве раствора  $\text{AgNO}_3$ . Масса осажденного  $\text{AgCl}$  составила 14,35 г определить координационную формулу соли.

10. Указать, каково соотношение равновесных концентраций ионов серебра ( $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$ ) в растворах  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  и  $\text{K}[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]$ , если константы нестойкости комплексных ионов соответственно равны  $8 \cdot 10^{-21}$  и  $1,3 \cdot 10^3$ .

## 8.2. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

### РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Цель работы Изучить реакции обмена с участием водных растворов электролитов. Установить различие в поведении сильных и слабых электролитов и условия прохождения реакций обмена. Составить уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 1. Сравнение активной кислотности слабой и сильной кислоты. Налить в две пробирки приблизительно одинаковый объем (~1/4 часть пробирки) различных одноосновных кислот,  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , одинаковой (1 н.) концентрации. Добавить в каждую пробирку порошкообразный мрамор,  $\text{CaCO}_3$ , наблюдать выделения газа. Написать соответствующие реакции. Одинакова ли интенсивность выделения газа? Дать объяснения.

#### Опыт 2. Выпеснение слабых кислот и оснований сильными.

а) к 0,1 н. раствору  $\text{NaOH}$  добавить 1-2 капли фенолфталеина, затем насыпать, периодически встряхивая, кристаллический  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до заметного изменения интенсивности окраски раствора. Написать уравнение проходящей реакции, дать объяснение наблюдаемым изменениям.

б) к раствору  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавить раствор  $\text{HCl}$  (1:3) до выделения газа. Написать уравнение реакции. Дать объяснения происходящему процессу.

Опыт 3. Реакции ионного обмена, проходящие с образованием осадка. В три пробирки налить растворы солей  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  соответственно (1/4 часть

пробирок) и добавить в каждую из них раствор  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Обратить внимание на цвет образующихся осадков. Написать уравнения соответствующих реакций.

Завод. Указать в чем состоит различие между слабыми и сильными электролитами и условия, которые должны соблюдаться для прохождения реакций ионного обмена.

## 8.3. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

### ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Цель работы. Рассмотреть различные типы гидролиза солей. Изучить равновесные процессы гидролиза.

Опыт 1. Типы гидролиза. Перед началом опыта тщательно вымыть и промыть дистиллированной водой пять пробирок, подготовить индикаторы метилоранж (в кислых растворах - розовый, в нейтральных и щелочных - желтый) и фенолфталеин (в щелочных растворах - малиновый, в нейтральных и кислых - бесцветный).

В каждую из пробирок налить на 1/3 приготовленные растворы солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ . В каждую пробирку добавить первоначально 1-2 капли фенолфталеина, а затем, если не изменилась окраска раствора, 3-5 капель метилоранжа. Результаты наблюдений занести в таблицу.

Формула соли	Окраска индикатора		Характер среды	Идет ли гидролиз	Тип гидролиза
	Фенолфталеин	Метилоранж			
$\text{Na}_2\text{SO}_4$					
$\text{NaCl}$					
$\text{AlCl}_3$					
$\text{Na}_2\text{CO}_3$					
$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$					

Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде, для тех случаев, когда проходит гидролиз.

Опыт 2. Обратимость процесса гидролиза. Налить в пробирку на 2/3 дистиллированной воды, добавить по каплям раствор соли  $\text{BiCl}_3$ . Обратить внимание на образование осадка состава  $\text{BiOCl}$ . Гидролиз какого типа происходит в данном случае?

Добавить в пробирку раствор  $\text{HCl}$  до растворения осадка. Записать уравнение реакции гидролиза соли (в две стадии) и применить принцип Ленгмюра для объяснения наблюдаемого смещения равновесия в процессе гидролиза (соединение  $\text{BiOCl}$  образуется при дегидратации соли  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ).

Опыт 3. Гидролиз, идущий до конца. Слить равные объемы растворов солей  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Обратить внимание на образование осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , и выделение газа  $\text{CO}_2$ . Составить уравнение реакции совместного гидролиза (по катиону и аниону), учитывая взаимное усиление гидролиза обеих солей.

Вывод. Объяснить сущность процесса гидролиза и условие состояния равновесия в нем. Чем определяется количество ступеней процесса гидролиза?

#### 8.4. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы. Получить катионные и анионные комплексы. Определить отличие комплексных соединений от двойных солей. Установить условия разрушения комплексов и их способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. Ознакомиться с примерами применения комплексов.

Опыт 1. Получение тетраамминмеди (II). В пробирку налить раствор сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  и по каплям, перемешивая, прибавить раствор гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Наблюдать образования осадка основной соли меди  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ . Прилить избыток концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Раствор окрашивается в темно-синий цвет за счет образования комплекса тетраамминмеди(II)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Написать ионые и молекулярные уравнения реакций образования основной соли и комплексного соединения.

Опыт 2. Получение тетратиодианкобальта (II). В пробирку налить немного (1 мл) концентрированного раствора хлорида кобальта (II) и прибавить столько же концентрированного раствора тиоцианата аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Раствор окрашивается в синий цвет, свойственный образовавшемуся комплексу - тетратиодианкобальта (II),  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . Написать уравнение реакции.

#### Опыт 3. Сравнение прочности связи частиц в двойной соли и комплексе

а) в две пробирки налить раствора сульфата железа (III)-аммония. В одну пробирку добавить тиоцианата аммония, а в другую - раствор хлорида бария. Составить ионые уравнения реакций. На присутствие каких ионов в растворе указывают наблюдаемые изменения?

б) в пробирку налить раствор тетракианоферрата (III) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Прибавить несколько капель тиоцианата аммония. Обнаруживаются ли в растворе ионы железа  $\text{Fe}^{3+}$ ?

#### Опыт 4. Диссоциация комплексов

а) в две пробирки налить раствор сульфата меди (II). В одну из них добавить раствор гидроксида натрия, а в другую - сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . В первой пробирке образуется осадок гидроксида меди (II) голубого цвета ( $\text{P}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 3,2 \cdot 10^{-10}$ ), во второй - черный осадок сульфида меди  $\text{CuS}$  ( $\text{P}_{\text{CuS}} = 6,3 \cdot 10^{-36}$ ). Составить уравнения реакций. Эти реакции можно использовать для открытия иона  $\text{Cu}^{2+}$ .

б) раствор тетраамминмеди (II), полученный в опыте 1, разлить на две пробирки. В одну прилить раствор гидроксида натрия, а в другую - сульфида аммония. Какие наблюдаются изменения? Написать уравнение диссоциации комплексного иона и выражение его константы нестабильности.

Дать объяснения наблюдаемым явлениям, исходя из значений  $\text{P}_{\text{Cu}(\text{OH})_2}$  и  $\text{P}_{\text{CuS}}$ .

Опыт 5. Пример применения комплекса в анализе. В две пробирки налить немного свежеприготовленного раствора сульфата железа (II). В одну

добавить несколько капель  $K_3[Fe(CN)_6]$ , а в другую -  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Обратить внимание на образование в первой пробирке гексацианоферрата (III) железа (II) - турбулентной сини, окрашенного в синий цвет. По появлению этой окраски судят о присутствии в растворе иона  $Fe^{2+}$ .

**Опыт 6. Окислительно-восстановительные свойства комплексов.** Налить в пробирку раствор  $KMnO_4$ , подкислить его 2 н. раствором серной кислоты (3-4 капли) и добавить по каплям раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$  до обесцвечивания раствора. Написать уравнение реакции окисления комплекса, учитывая, что в кислой среде происходит восстановление марганца до  $MnSO_4$ .

**Опыт 7. Получение и разрушение триоксалатоферрата(III).** В пробирку налить немного раствора хлорида железа (III) и несколько капель тиоцианата аммония. К образовавшемуся красно-оранжевому раствору по каплям перемешивая прибавить оксалат натрия  $Na_2C_2O_4$  до обесцвечивания раствора за счет образования комплекса (ион  $C_2O_4^{2-}$  занимает два координационных места; координационное число иона  $Fe^{3+}$  равно 6). К бесцветному раствору прибавить  $HCl$  (конц.). Наблюдать вновь появление окрашивания раствора. Написать уравнения реакций образования и разрушения комплекса. Дать объяснения происходящим изменениям.

**Вывод.** Объяснить, присутствие каких электронных орбиталей во взаимодействующих частицах необходимо для образования комплексов? В каких случаях образуются катионные или анионные комплексы? Почему в комплексах частицы связаны болееочно, чем в двойных союзах? Какой величиной оценивается устойчивость комплексов? Какой из комплексов образован дидентантными хелатообразующими лигандами? Привести доказательство диссоциации комплексов. Как доказать участие комплексов в окислительно-восстановительных реакциях?

## 9. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

Неметаллы играют исключительно важную роль в жизни человека и его практической деятельности. Все основные жизненные процессы связаны с участием кислорода, водорода и других неметаллов. Кислород и кремний являются самыми распространенными элементами земной коры. Азот, кислород, сера, хлор, фосфор и фтор в огромных масштабах потребляются в сырьевой экономике.

Физические и химические свойства неметаллов определяются их положением в периодической системе элементов. Неметаллы располагаются в VIII группе (благородные газы), VII группе (галогены), VI группе (оксигенены), V группе (азот, фосфор, мышьяк), IV группе (углерод, кремний), III группе (бор) и I группе (водород).

Все простые вещества - неметаллы, при обычных условиях находятся либо в газообразном состоянии (правая часть таблицы элементов) в молекуларной форме или в виде атомов (благородные газы), либо в твердом виде; только бром при обычных условиях - жидкость. Твердые неметаллы образуют огромные макромолекулы - кристаллы (углерод, кремний и др.), либо относительно небольшие макромолекулы ( $B_{12}$ ,  $S_8$ ,  $P_4$ ).

Энергия ионизации у неметаллов возрастает с увеличением порядкового номера элемента в периоде. В группе наблюдается обратная зависимость, что обуславливает увеличение окислительной способности элементов в периоде направо, а в группе - снизу вверх. Наиболее сильными окислителями являются фтор, кислород, хлор и бром. Преимущественно восстановительные свойства проявляют водород, бор, углерод, кремний, фосфор. Промежуточные окислительно-восстановительные свойства имеют азот, сера, йод. Способственно, кислород и галогены могут образовывать ионные соединения, а бор, углерод, водород, азот и фосфор - преимущественно ковалентные соединения.

Галогены, соединяясь с водородом, образуют газообразные галогеноводороды  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ , хорошо растворимые в воде. Водные растворы являются кислотами, которые, кроме фтороводородной, относятся к числу наиболее сильных кислот. Кислотные свойства соединений усиливаются в соответствии с увеличением ионного радиуса галогена и ослаблением связи в молекуле.

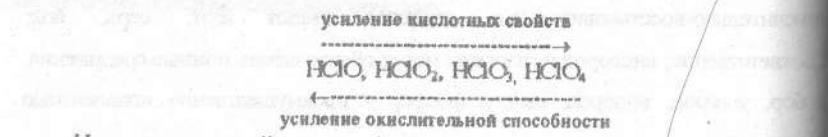
Галогеноводороды и их соли - галогениды за счет отрицательных ионов галогенов, за исключением фторид - иона, обладают восстановительными свойствами, которые возрастают с увеличением радиуса иона.

Закономерные изменения химического характера в ряду галогеноводородов можно представить следующей схемой:



Анионы галогенидов ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) осаждаются из водных растворов ионами  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$  (групповые реактивы). Кроме того, анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  осаждаются также из водных растворов катионом серебра.

Галогены непосредственно с кислородом не взаимодействуют, их оксиды получают косвенным путем. Наиболее устойчивы оксиды хлора, гидраты которых являются кислотами:  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ . Сила их возрастает от  $\text{HClO}$  к  $\text{HClO}_4$ . Все кислородные соединения галогенов проявляют окислительные свойства за счет положительной степени окисления галогена и склонности к проявлению более характерной для него отрицательной степени окисления. Изменение свойств в ряду кислородных кислот хлора можно выразить следующей схемой:



Неметаллы шестой группы (кислород, серу, селен, теллур) называют

нилькогнами, что означает рождающие руды. Свойства этих элементов показаны на примере серы. По электроотрицательности (2,5) она уступает галогенам, кислороду и азоту. В соответствии с электронной конфигурацией внешнего слоя (... $3s^2 3p^4$ ), степени окисления серы в соединениях равны -2, +2, +4, +6. Наиболее характерными являются низкая и высшая степени окисления.

При высокой температуре сера взаимодействует с водородом, образуя сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ . Его водный раствор является слабой кислотой. Сответственно двум ступеням диссоциации известны два ряда солей - средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды). Сероводород и сульфиды, благодаря наличию  $\text{S}^{2-}$ , являются восстановителями. В зависимости от условий продуктами окисления могут быть свободная сера либо  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Диоксид серы  $\text{SO}_2$  хорошо растворяется в воде, при этом частично протекает реакция с водой с образованием сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Сернистая кислота, будучи двухосновной, также образует два ряда солей - средние (сульфиты) и кислые (гидросульфиты). Соединения серы (IV) за счет промежуточной степени окисления (+4) в окислительно-восстановительных процессах могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства. Однако, в большей степени, особенно для сульфитов, характерны восстановительные свойства.

При высшей степени окисления +6 сера образует оксид  $\text{SO}_3$ , хорошо растворимый в воде, которому соответствует сильная двухосновная серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образующая также два ряда солей - средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты). Серная кислота в концентрированном состоянии обладает окислительным свойствами за счет  $\text{S}^{6+}$ .

При замещении в кислородсодержащих кислотах всего или части кислорода серой образуются соединения, которые называются тиокислотами, а соответствующие им соли - тиосолями. В частности, при замещении в кислороде серной кислоты одного атома кислорода образуется тиосерная

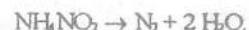
кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Соли ее называют тиосульфатами. Свойства тиосерной кислоты и тиосульфатов обуславливаются присутствием атомов серы в двух различных степенях окисления (можно принять +6 и -2). Наличие  $\text{S}^{2-}$  определяет восстановительные свойства тиосульфатов



Типичным неметаллом V группы является азот (электроотрицательность 3,0). В соединениях степени окисления азота равны -3, +1, +2, +3, +4, +5.

Азот образует несколько соединений с водородом. Из них наибольшее значение имеет аммиак,  $\text{NH}_3$ . Аммиак очень хорошо растворим в воде. Водный раствор аммиака имеет слабощелочную реакцию, так как при растворении в воде аммиак химически взаимодействует с водой с образованием гидроксида аммония.

Химически аммиак довольно активен. В окислительно-восстановительных реакциях он обладает восстановительными свойствами за счет  $\text{N}^3$ . С кислотами аммиак образует соли аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и др.). Соли аммония, анион которых не является окислителем, при нагревании распадаются обратимо с выделением аммиака. Соли аммония, анион которых проявляет окислительные свойства, распадаются необратимо. Проходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция



Промежуточную степень окисления +3 азот проявляет в частности в азотистой кислоте  $\text{HNO}_3$  и ее солях, нитритах. Поэтому данные соединения обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Наиболее важным соединением азота при высшей степени окисления является азотная кислота. Характерным свойством азотной кислоты является ее ярко выраженная окислительная способность (подробнее см. раздел 5).

В четвертой группе неметаллами являются элементы углерод и кремний. Их атомы на внешнем энергетическом уровне имеют четыре электрона, поэтому способность отдавать и присоединять электроны для углерода и

кремния мало характерна. Обычно они образуют ковалентные связи. В своих неорганических соединениях проявляют степени окисления +2 и +4. Наиболее характерна высшая степень окисления.

Углерод образует два оксида -  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Раствор  $\text{CO}_2$  в воде обладает гидролизной реакцией, обусловленный присутствием в растворе небольших количеств слабой угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Угольная кислота может существовать только в водном растворе. Как двухосновная кислота, она образует два ряда солей - средние (карбонаты) и кислые (гидрокарбонаты). Большинство гидрокарбонатов, а также карбонаты щелочных металлов и щелочноземельных металлов в воде растворимы. Карбонаты других металлов в воде нерастворимы. Гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов при нагревании переходят в карбонаты.



При действии кислот все карбонаты разлагаются с выделением диоксида углерода.

Наиболее устойчивым соединением кремния является диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Это кислотный оксид, которому соответствуют слабые малорастворимые в воде кремниевые кислоты, отвечающие общей формуле  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Соли кремниевых кислот - силикаты - в большинстве своем нерастворимы в воде. Растворимы лишь силикаты натрия и калия. Эти соли в растворах сильно гидролизованы.

## 9.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Пишите реакции взаимодействия хлора с водой; с раствором гидроксида натрия.

2. Могут ли галогеноводороды в каких-либо реакциях играть роль окислителя? Дайте мотивированный ответ.

3. Определить, действием каких галогенов можно выделить свободный бром из растворов: а) бромида калия; б) бромата калия.
4. Как изменяются в ряду  $\text{HClO}$  -  $\text{HClO}_2$  -  $\text{HClO}_3$  -  $\text{HClO}_4$  устойчивость, окислительные и кислотные свойства.
5. Объяснить, какое вещество легче окисляется сульфид натрия или теллурид натрия? Ответ пояснить.
6. Как и почему изменяются кислотные свойства в ряду серная - селеновая - теллуровая кислота? Как изменяются в этом ряду окислительные свойства?
7. Объяснить, почему сероводород не осаждает сульфид марганца, но осаждает сульфид меди. Можно ли осадить сульфид марганца из водного раствора его соли?
8. Какие свойства проявляет сернистая кислота при ее взаимодействии с магнием; с сероводородом?
9. Определить, можно ли в качестве осушителей газообразного аммиака применять  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
10. Как получить  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , воспользовавшись в качестве исходных веществ атмосферным воздухом и водой?
11. Как получают фосфор в промышленности? Написать соответствующие реакции.
12. Определить, в каком направлении и почему будет происходить смещение равновесий: а) при насыщении диоксидом углерода водного раствора силиката натрия; при прокаливании смеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .
13. Охарактеризовать физические и химические свойства диоксида кремния, его отношение к воде, кислотам и щелочам. Написать соответствующие реакции. Указать области применения этого соединения.
14. Написать уравнения реакций гидролиза галогенидов кремния. В чем особенность гидролиза  $\text{SiF}_4$ ? Может ли по этой схеме протекать гидролиз четыреххлористого углерода?

## 9.2. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

### СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Цель работы** Изучить качественные реакции на свободный бром и йод, окислительные свойства галогенов, восстановительные свойства галогенидов, качественные реакции на анионы галогенов.

#### Опыт 1. Реактивы на свободные бром и йод

- наполнить в пробирку водный раствор йода и прилить немного четыреххлористого углерода,  $\text{CCl}_4$ . Интенсивно встряхнуть пробирку и наблюдать фиолетовую окраску нижнего слоя реактива, несмешивающегося с водой, в котором произошло растворение йода. Проделать аналогичный опыт с бромной водой, наблюдать золотистую окраску нижнего слоя;
- разбрызгать в пробирке раствор йода большим количеством воды и добавить крахмал. Наблюдать появление синего окрашивания раствора. Проверить действие крахмала на бромную воду;

#### Опыт 2. Окислительные свойства галогенов

- наполнить в пробирку бромной воды и добавить раствор аммиака до обесцвечивания. Наблюдать выделение свободного азота. Составить уравнение проходящей реакции.
- наполнить в пробирку раствор йода и добавить раствор сульфита натрия до обесцвечивания. Составить уравнение реакции, учитывая участие в ней воды и образование сульфата натрия.

#### Опыт 3. Сравнение окислительной активности галогенов

- наполнить в пробирку раствор иодида калия и добавить в него хлорной воды до появления окраски, вызванной образованием свободного йода. Проверить это;
- наполнить в пробирку раствор бромида натрия и прилить к нему хлорной воды до образования свободного брома. Проверить это;
- к раствору иодида калия добавить бромной воды до изменения окраски

раствора. Убедиться с помощью реагента в образовании свободного йода.

Составить уравнения проходящих реакций. Расположить галогены в ряд в порядке возрастания их окислительной активности.

**Опыт 4. Восстановительные свойства иодида калия.** В раствор иодида калия добавить хлорид железа (III) до изменения окраски. С помощью реагента убедиться в образовании свободного йода. Составить уравнение реакции.

**Опыт 5. Качественные реакции на анионы галогенов.** В четыре пробирки налить соответственно небольшие количества растворов фторида, хлорида, бромида и иодида калия. Добавить к растворам нитрат свинца до выпадения осадка. Обратить внимание на цвет осадка в каждом случае. Составить соответствующие уравнения реакций.

**Вывод.** Указать реагенты на свободные бром и йод и их характерное окрашивание. Проанализировать изменение окислительных свойств галогенов и объяснить его на основании положения элементов в периодической системе.

Объяснить наличие восстановительных свойств у галогенид-ионов.

### 9.3. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

**Цель работы.** Изучить свойства важнейших водородных и кислородных соединений серы: сероводорода, сульфита и диоксида серы, серной кислоты, тиосульфата и пероксоисульфата.

#### Опыт 1. Восстановительные свойства сероводорода

а) к раствору йода прибавить водный раствор  $H_2S$  до обесцвечивания. Составить уравнение проходящей реакции;

б) раствор  $KMnO_4$  подкислить серной кислотой (1:4). Прилить раствор сероводорода до обесцвечивания и образования коллоидного раствора серы. Составить уравнение реакции с учетом того, что перманганат восстанавливается до  $MnSO_4$ .

**Опыт 2. Восстановительные свойства сульфита натрия.** Раствор перманганата калия подкислить серной кислотой (1:4). Прилить к нему раствор  $Na_2SO_3$  до обесцвечивания. Составить уравнение реакции.

#### Опыт 3. Окислительно-восстановительная амфотерность соединений серы (IV)

а) к раствору перманганата калия прилить водный раствор  $SO_2$  до обесцвечивания. Составить уравнение реакции с учетом того, что перманганат восстанавливается до  $MnSO_4$ , в реакции участвует вода.

б) к раствору сероводорода прилить раствор  $SO_2$  до образования коллоидного раствора свободной серы желтоватого цвета. Составить уравнение реакции.

#### Опыт 4. Свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты

а) в две пробирки налить 2н. раствор  $H_2SO_4$ . В одну пробирку опустить кусочек железа, в другую - меди. В какой из пробирок будет наблюдаться выделение газа? Если реакция идет медленно, то следует слегка подогреть пробирку на спиртовке.

б) в пробирку опустить кусочек меди и осторожно прилить концентрированный раствор серной кислоты. Слегка подогреть пробирку, обнаружив осторожность при работе с концентрированной кислотой.

Написать уравнения проходящих реакций.

**Опыт 5. Окислительные свойства пероксоисульфата аммония.** К 3 мл раствора  $KI$  прибавить столько же раствора  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Наблюдать изменение окраски раствора. Составить уравнение реакции, учитывая образование сульфит-иона.

#### Опыт 6. Свойства тиосульфата натрия

а) к раствору  $Na_2S_2O_3$  прилить раствор серной кислоты (1:4). Наблюдать неупорядоченное образование коллоидного раствора свободной серы. Составить уравнение реакции вытеснения серной кислотой слабой тиосерной кислоты из колла и уравнение внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции расложения тиосерной кислоты.

б) к раствору тиосульфата натрия добавить раствор йода до обесцвечивания.

Составить уравнение реакции, учитывая образование тетратионата натрия.

Вывод. Объяснить, в чем особенности поведения изученных соединений серы, основываясь на значениях степеней окисления серы в соответствующих соединениях. Объяснить, в чем различие отношения к металлам разбавленной и концентрированной серной кислоты. Какие особенности строения молекул  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  обуславливают их свойства.

## 9.5. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

Цель работы. Изучить свойства важнейших соединений азота. Познакомиться с различным характером термического разложения солей аммония в зависимости от их состава. Изучить окислительные свойства азотной кислоты и окислительно-восстановительную амфотерность нитритов.

Опыт 1. Восстановительные свойства амиака. Налить в пробирку бромной воды и добавить концентрированный раствор амиака до обесцвечивания. Установить, какую роль играет амиак в этой реакции. Написать ее уравнение.

Опыт 2. Термическое разложение сульфата аммония. В сухую пробирку насыпать немного кристаллической соли - сульфата аммония. Укрепить в верхней части пробирки смоченную водой фенолфталевиновую бумагу. Нагреть пробирку на пламени спиртовки до начала реакции, о чем свидетельствует появление малиновой окраски на фенолфталевиновой бумаге. Какой газ выделяется? После охлаждения пробирки растворить оставшуюся соль в воде и с помощью метилоранка определить характер среды. Написать уравнение реакции разложения соли до образования кислой соли.

Опыт 3. Термическое разложение дихромата аммония. В сухую пробирку поместить оранжевые кристаллы дихромата аммония и нагреть ее до начала реакции. Наблюдать происходящие изменения. Написать уравнение реакции

(образуются пары воды, свободный азот и оксид хрома (III) зеленого цвета). К какому типу она относится?

Опыт 4. Окислительные свойства азотной кислоты. Испытать действие на медь (латунь) концентрированной и разбавленной азотной кислоты. Опыты проводить под вытяжкой!

- поместить в пробирку кусочек латунной стружки и прилить немного концентрированной азотной кислоты. Наблюдать выделение диоксида азота бурого цвета и образование раствора нитрата меди голубого цвета. Составить уравнение реакции;
- подобным же образом действовать на латунь разбавленной азотной кислотой (1:3), нагрев пробирку до начала процесса. Наблюдать выделение бесцветного монооксида азота, буреющего на воздухе, и образование раствора нитрата меди. Написать уравнение реакции.

Опыт 5. Свойства нитрита натрия.

- к раствору перманганата калия прилить раствор серной кислоты (1:4) и добавить нитрит натрия,  $\text{NaNO}_2$ , до обесцвечивания смеси.
- к раствору иодида калия прилить раствор серной кислоты (1:4) и затем нитрит натрия. Наблюдать образование свободного йода и газообразного монооксида азота.

Написать уравнения проходящих реакций. Определить роль нитрита натрия в каждом процессе. Чем объясняется двойственный характер этого соединения в окислительно-восстановительных реакциях?

Вывод. Объяснить термическую нестабильность солей аммония и различный характер их разложения. Объяснить различие в окислительном действии азотной кислоты при различной концентрации раствора. Объяснить двойственный характер нитритов в окислительно-восстановительных реакциях.

Расположить возможные степени окисления азота в соединениях в ряд с уменьшением проявляемых данными соединениями свойств в окислительно-восстановительных реакциях.

## 9.5. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

### СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА И ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ МЫШЬЯКА

Цель работы Изучить свойства солей ортофосфорной кислоты. Получить тригидроксиды сурьмы и висмута и изучить их кислотно-основные свойства. Познакомиться с окислительными свойствами висмутата натрия.

Опыт 1. Характер среды в растворах фосфатов. С помощью индикаторов - фенолфталеина и метилоранжа определить, какой характер среды имеют растворы кислых солей - однозамещенного  $\text{NaH}_4\text{PO}_4$ , двузамещенного,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , и нормального (трехзамещенного),  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , фосфатов натрия. В пробирки с раствором каждой из трех солей добавить по капле метилоранжа, а в три другие пробирки с растворами солей добавить фенолфталеин. Результаты наблюдений занести в таблицу.

Формула соли	Окраска индикатора		Характер среды	Характер гидролиза
	Фенолфталеин	Метилоранж		
$\text{Na}_3\text{PO}_4$				
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$				
$\text{NaH}_4\text{PO}_4$				

Дать объяснения наблюдаемым явлениям. Составить уравнения реакций гидролиза солей в ионной и молекулярной форме.

Опыт 2. Растворимость фосфатов кальция. Налить в три пробирки растворы  $\text{NaH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Добавить в каждую раствор  $\text{CaCl}_2$ . Написать уравнения реакций образования нерастворимых солей. Сравнить растворимость однозамещенного, двузамещенного и нормального (трехзамещенного) фосфатов кальция. Растворить осадки в соляной кислоте. Написать уравнения реакций в ионной и молекулярной форме.

Опыт 3. Получение и свойства тригидроксидов сурьмы и висмута. Косвенным методом получить тригидроксид сурьмы и доказать его амфотерность. Получить осадок тригидроксида висмута и доказать отсутствие у него амфотерных свойств. Написать уравнения проходящих реакций в ионной и молекулярной форме.

Опыт 4. Окислительные свойства висмутата натрия. Налить в пробирку щелочной кислоты (1:3) и добавить 1-2 капли сульфита марганца (II). Насыпать в пробирку немного сухого висмутата натрия. После отстаивания раствора наблюдать появление фиолетовой окраски, характерной для перманганат-иона. Составить ионно-молекулярное уравнение реакции.

Вывод. Оценить степень гидролиза фосфатов натрия и растворимость фосфатов кальция различной степени замещения. Охарактеризовать характер гидроксидов элементов подгруппы мышьяка, окислительные способности висмутатов.

## 9.6. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

### СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА

Цель работы Изучение реакционной способности соединений углерода.

Опыт 1 (групповой). Свойства карбонат-ионов. Перед проведением опыта необходимо убедиться в том, что раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  подвергается гидролизу по иону. Написать уравнение этой реакции. Затем в девять пробирок налить по 1 мл растворов солей, группируя их соответственно поляризующей способности катионов: а)  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ; б)  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ; в)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ . В каждую пробирку добавить по 1 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и наблюдать образование трудно растворимых соединений, а в трех пробирках группы "в" - еще и выделение газа (какого?). Гидролиз карбоната натрия является предпосылкой того, что наблюдаемые процессы являются конечным взаимодействием катионов с карбонат- и гидроксид- ионами.

Поляризующая способность катионов увеличивается от группы "а" к группе "в". Учитывая, что катионы группы "а" образовали карбонаты (средние соли); катионы группы "б" - гидроксокарбонаты (основные соли); катионы группы "в" - гидроксиды, составить их формулы, дать названия и указать окраски образовавшихся осадков.

Опыт 2. Взаимодействие ацетилица (карбида) калия с водой. В пробирку с 5 мл воды добавить 1 каплю фенолфталеина и опустить кусочек  $\text{CaC}_2$ . Наблюдать выделение газа, титан и изменение окраски. Определить, к какому типу относится эта реакция. Составить ее уравнение. Термодинамически обосновать необратимость процесса. Объяснить, почему название "ацетилиц" правомернее названия "карбид".

Опыт 3. Восстановительные свойства органических соединений. Определить степень окисления углерода в ацетилене  $-\text{C}_2\text{H}_2$ , этаноле  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , шавелевой кислоте  $- \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Оценить возможность участия этих соединений в окислительно-восстановительных реакциях (в каком качестве?). Проверить правильность предположений опытным путем (по вариантам, по заданию преподавателя):

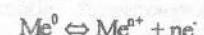
- а) налить в пробирку 5 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  и, погрузив в него газоотводную трубку, пропустить ацетилен;
- б) пропустить ацетилен через смесь растворов перманганата калия и серной кислоты (1:4);
- в) налить в пробирку по 3 мл растворов  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и серной кислоты, прилити пипеткой этиловый спирт и опустить пробирку на несколько минут в стакан с горячей водой;
- г) в пробирку налить по 2 мл растворов перманганата калия и серной кислоты (1:4) и внести в нее полный шпатель шавелевой кислоты. Нагреть пробирку в стакане с горячей водой.

Написать уравнения проходящих реакций и сделать вывод о свойствах соединений углерода в окислительно-восстановительных реакциях.

## 10. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Металлы располагаются в левой нижней части периодической системы элементов. К ним относятся все а - (кроме водорода и гелия), все d - , все f- и 10 р - элементов. Металлы обладают рядом специфических свойств, которыми они отличаются от неметаллических элементов и которые объясняются общим типом химической связи в металлах и особенностью их кристаллического строения.

Характерным химическим свойством металлов является их ярко выраженная тенденция к отдаче электронов с образованием простых положительных ионов



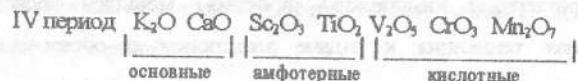
При этом очевидно, что металлы выполняют роль восстановителя, которая может быть охарактеризована энергией ионизации и величиной стандартного электродного потенциала. С увеличением порядкового номера металлов одной и той же А-группы периодической системы уменьшается энергия ионизации, что соответствует усилению восстановительной функции. Увеличение энергии ионизации в пределах периода и по вертикали в Б-группах приводит к ослаблению восстановительных свойств. Естественно, что положительные ионы металлов в реакциях проявляют свойства окислителей.

Металлы имеют положительную степень окисления в соединениях, максимальное значение которой, как правило, соответствует номеру группы периодической системы, в которой расположен металл. При низких степенях окисления соединения металлов проявляют свойства восстановителей ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  и др.). В высоких степенях окисления атомы металлов входят в состав оксианионов и обладают окислительными свойствами ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_4^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}$  и др.).

Металлы реагируют с кислотами, кислородом, галогенами, серой и другими окислителями. Основные соединения металлов - оксиды, гидроксиды,

соли. Гидроксиды могут быть получены прямым растворением оксидов или металлов в воде, если гидроксиды растворимы, или действием щелочи на соль металла, если гидроксид нерастворим (косвенный метод получения гидроксидов).

Химический характер оксидов и гидроксидов зависит от активности металла и его степени окисления в соединении. Уменьшение активности и увеличение степени окисления в соединении приводят к снижению степени ионности связей. При этом наблюдается ослабление основных свойств соединений, появление амфотерных и даже кислотных.



Количественной характеристикой свойств металлов при реакциях с растворами являются их электродные потенциалы.

При погружении металла в раствор, поверхностные ионы металла под воздействием полярных молекул воды отрываются от кристаллической решетки и переходят в раствор в виде гидратированных ионов. В результате раствор заряжается положительно. Эквивалентное количество электронов остается в металле, придавая ему отрицательный заряд. Катионы металла  $Me^{+}$ , находящиеся в растворе, удерживаются вблизи поверхности металла силами электростатического притяжения. При некоторой величине разности потенциалов между металлом и раствором начинает протекать и обратный процесс - дегидратации катионов металла и переход их на металл до установления равновесия



Равновесная разность потенциалов, возникающая на границе металла-раствор называется электродным потенциалом металла ( $E$ ).

Для характеристики свойств металлов используются относительные значения  $E$ , которые найдены путем сравнения потенциала данного металла-электрода с каким-либо стандартным электродом. Обычно определяют потенциалы по отношению к нормальному водородному электроду, потенциал

которого принимают равным нулю (определение проводят при температуре 298 К, давлении водорода 101,3 кПа и активности ионов водорода и металла в растворе, равной 1). Такой электродный потенциал называют нормальным или стандартным ( $E^0$ ).

Величина электродного потенциала для различных металлов различна и зависит не только от природы металла, но и от концентрации ионов в растворе, температуры. Зависимость потенциала от концентрации описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + RT/nF \cdot \ln(a_{окисл.}/a_{ восст.}),$$

где  $E$  - искомый электродный потенциал,  $E^0$  - стандартный электродный потенциал металла;  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $T$  - абсолютная температура;  $F$  - число Фарadays;  $n$  - число молей электронов, принимающих участие в процессе превращения окисленной формы вещества в восстановленную;  $a_{ восст.}$  и  $a_{ окисл.}$  - активность (концентрация) ионов соответственно окисленной и восстановленной форм.

При подстановке значений констант и переходе от натуральных логарифмов к десятичным, при 298 К уравнение Нернста для системы "металл-раствор" приобретает вид

$$E = E^0 + (0,059/n) \cdot \lg a_{ окисл.}$$

Величины стандартных электродных потенциалов известны для большинства металлов и приведены в таблицах. По ним можно судить о восстановительной способности металла и окислительной силе его ионов. Чем меньше величина потенциала металла, тем легче он окисляется. В то же время ионы труднее присоединяют электроны и, следовательно, меньше их окислительные свойства. Сравнивая электродные потенциалы, можно определить отношение металла к растворам солей других металлов и к ионогорющим соединениям (воде, кислотам, щелочам).

Потенциал водородного электрода также зависит от концентрации (активности) ионов водорода. Если, сохраняя парциальное давление  $H_2$  постоянным, изменить концентрацию ионов  $H^+$  в растворе, то потенциал

водородного электрода, как это следует из уравнения Нернста, будет определяться выражением  $E = -0,059 \cdot p\text{H}$ .

В растворах солей окислителем обычно является катион соли, следовательно, взаимодействие металла с раствором соли возможно при условии, что электродный потенциал металла меньше электродного потенциала катиона соли, или  $E_{\text{ок}}^{\theta} > E_{\text{восст.}}^{\theta}$ .

При взаимодействии металлов со всеми бескислородными и большинством кислородсодержащих кислот, кроме азотной и концентрированной серной, в роли окислителя выступает ион водорода,  $\text{H}^+$ . Поэтому с такими кислотами будут взаимодействовать только те металлы, потенциалы которых имеют отрицательное значение.

При взаимодействии металлов с азотной кислотой роль окислителя выполняет анион  $\text{NO}_3^-$ , более сильный окислитель, чем ион  $\text{H}^+$ . Степень восстановления нитрат-иона зависит от активности металла и концентрации кислоты.

При реакциях большинства металлов с концентрированной азотной кислотой чаще всего образуется диоксид азота.



Такие металлы как железо, хром, алюминий холодной азотной кислотой пассивируются.

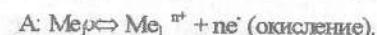
В концентрированной серной кислоте окислителем является атом серы (VI). Продукты восстановления могут быть различными ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Их состав зависит от активности металла, концентрации кислоты и температуры.

Химические процессы с участием металлов, в которых происходит превращение химической энергии в электрическую, называются электрохимическими. В их основе лежат окислительно-восстановительные реакции.

Одним из устройств, в котором наблюдается такое превращение, является гальванический элемент. Он состоит из двух полужелез, каждая из которых представляет металлический электрод, погруженный в раствор соли

одного же металла. Полужелезы соединены в электрическую цепь с помощью электролитического ключа. Электрод, на котором происходит процесс окисления, называется анодом. Очевидно, что эту роль выполняет более активный во взятой паре металла ( $M_1$ ). Электрод из менее активного металла ( $M_2$ ), на котором происходит процесс восстановления, называется катодом. Электродный потенциал анода всегда меньше электродного потенциала катода. Переход электронов от анода к катоду осуществляется по металлическому проводнику.

Отток электронов с анода способствует дальнейшему переходу ионов этого металла в раствор, т.к. нарушается равновесие в анодном процессе:



В это же время на катоде происходит процесс восстановления ионов металла  $M_2$ , находящихся в растворе в прикатодном пространстве:



Электродвижущая сила определяется, как известно (см. раздел 5), разностью потенциалов полуреакций, отвечающих процессам восстановления и окисления (катода и анода).

Электрический ток в результате взаимодействия металла с раствором электролита возникает также при разрушающем воздействии на этот металл окружающей среды (электрохимическая коррозия металла). Причина этого явления заключается в наличии в окружающей среде окислителя, электродный потенциал которого больше, чем потенциал металла. Такими окислителями могут быть следующие частицы:

- ионы водорода (в кислой, нейтральной или щелочной средах);  
анодный процесс в этом случае описывается уравнением:



- молекулы кислорода, попадающие в коррозионную среду из воздуха (чаще в нейтральной, но иногда в кислой и щелочной средах).

Катодный процесс проходит следующим образом:



При коррозии металла с однородной поверхностью процессы окисления и восстановления протекают по всей поверхности металла. Технические металлы, как правило, имеют неоднородную поверхность - есть участки, на которых легче протекает процесс восстановления или процесс окисления. Поэтому при коррозии технических металлов наблюдается локализация коррозионных процессов. Образуется множество короткозамкнутых гальванических элементов. На анодных участках металл разрушается, на катодных протекает процесс деполяризации, соответствующий характеру среды.

Электрохимические процессы, протекающие при прохождении постоянного электрического тока через растворы или расплавы электролитов, получили название электролиза. Электролизер, как и гальванический элемент, состоит из двух электродов и электролита.

Как и в гальваническом элементе, при электролизе на аноде происходят процессы окисления, на катоде - восстановления. Минимальная разность потенциалов, необходимая для протекания электролиза, называется теоретическим напряжением разложения. На практике эта величина несколько большие, т.к. процесс сопровождается побочными явлениями.

При электролизе водных растворов электролитов на катоде электроны переходят к катионам, восстанавливая их до нейтральных атомов. При этом, чем меньше величина электродного потенциала, тем труднее идет восстановление. Так, при электролизе растворов наиболее активных металлов (по алюминий включительно), когда разница между электродным потенциалом металла и водорода очень велика, восстанавливаются ионы водорода, содержащиеся в воде

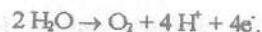


При электролизе водных растворов солей, содержащих ионы металлов, расположенных в ряду напряжений между алюминием и водородом, на катоде одновременно восстанавливаются ионы металла и водорода. И, наконец, при

электролизе водных растворов солей металлов, имеющих положительные значения потенциалов, восстанавливаются только их ионы.

На аноде в первую очередь протекает реакция, имеющая наименьшее значение потенциала. В водных растворах на аноде может происходить растворение металла, разряд гидроксид-ионов или других анионов, а также молекул.

Так как электродный потенциал большинства металлов меньше потенциала разряда гидроксид-ионов, то, если анод выполнен из соответствующего металла, происходит его окисление. Такие аноды называются растворимыми. Благородные металлы (Pt, Au) и углерод имеют большие значения потенциалов, чем потенциал разряда гидроксид-ионов, поэтому на них происходит окисление молекул воды, сопровождающееся выплеском кислорода



На нерастворимом аноде легче всего окисляются ионы хлора, брома, йода. Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$  в водных растворах разряжаться не могут, т.к. соответствующие потенциалы большие по значению, чем потенциал окисления воды.

Роль металлов в практической деятельности человека очень велика. Металлы и их соединения используются для выплавки различных сплавов и спирей, которые применяются как конструкционные материалы, а также для изготовления машин, агрегатов и механизмов, транспортных средств и многоного другого. Большую роль в технике играют также и многочисленные окисления металлов.

## 10.1. КОНРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

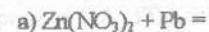
- | Объяснить, чем обусловлена общность физических свойств металлов.
- | Охарактеризовать эти свойства

2. Дать определение электродного потенциала металла. Как он связан с химическими свойствами металла?

3. Пояснить, в чем заключается особенность поведения металлов с различными типами кислот (разбавленными и концентрированными, бескислородными и кислородсодержащими).

4. Объяснить, что является окислителем в азотной кислоте при взаимодействии с металлами.

5. Написать уравнения возможных реакций. Указать стрелкой переход электронов между атомами:



6. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь служила бы катодом, а в другом - анодом. Написать уравнения реакций, происходящих при работе этих элементов, и вычислить значения стандартных э.д.с.

7. Рассчитать электродные потенциалы магния в растворе его соли при концентрациях иона  $Mg^{2+}$  0,1; 0,001 и 0,0001 моль/л.

8. Гальванический элемент составлен из стандартного цинкового электрода и хромового электрода, погруженного в раствор, содержащий ионы хрома. При какой концентрации ионов  $Cr^{3+}$  э.д.с. этого элемента будет равна нулю?

9. Определить, по какой из приведенных реакций будет происходить растворение металлического железа в растворе соляной кислоты с  $pH = 0$ :



## 10.2. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Цель работы Изучить особенности взаимодействия металлов с растворами солей и кислот.

Опыт 1. Взаимодействие металлов с растворами солей. Рассчитать стандартную э.д.с. для прямой и обратной реакции взаимодействия железа с раствором сульфата меди(II). Показать, какая из них будет протекать самопроизвольно. Полученный вывод проверить экспериментально. Для этого в одну пробирку налить  $\sim 1,5$  мл раствора  $FeSO_4$ , в другую - столько же раствора  $CuSO_4$ . В пробирку с раствором сульфата меди внести стальной стержень, а во вторую пробирку - медный. Описать наблюдаемые явления. Составить уравнение протекающей реакции. Сформулировать условия взаимодействия металлов с растворами солей других металлов.

### Опыт 2. Отношение металлов к кислотам.

а) взаимодействие с кислотами, в которых окислителем является катион водорода. На основании значений электродных потенциалов предсказать, какой металл - железо или медь - будет растворяться в соляной кислоте. До какого состояния окисляется растворяющийся металл? Полученные выводы проверить экспериментально. В одну пробирку поместить стальные стружки, в другую - медные (латунные) и налить в каждую пробирку раствор кислоты (1:3). Описать наблюдаемые явления. Составить уравнения протекающей реакции. Сформулировать условия взаимодействия металлов с данным типом кислот;

б) взаимодействие с кислотами-окислителями (за счет аниона). На основании значений электродных потенциалов полуреакций определить возможность окисления железа и меди нитрат-ионом азотной кислоты, который восстанавливается до  $NO$ . Определить, до какого состояния окисляется каждый металл. Полученные выводы проверить экспериментально. В одну пробирку поместить железные, в другую - медные стружки и прилить в каждую пробирку по 1 мл азотной кислоты (1:3). Пробирку с медными стружками нагреть. Описать наблюдаемые явления и составить уравнения реакций.

По значениям электродных потенциалов определить возможность взаимодействия концентрированной азотной кислоты с медью, учитывая

образование диоксида азота. Провести в вытяжном шкафу соответствующую реакцию.

Опыт 3. Пассивация железа. Очищенный железный гвоздь на нитке опустить в концентрированную азотную кислоту. Не касаясь стенок цилиндра, вынуть гвоздь, промыть его в дистиллированной воде и затем погрузить в раствор сульфата меди. Объяснить, почему при извлечении гвоздя из раствора соли на нем не наблюдается выделение свободной меди. Ударить по гвоздю палочкой. Что происходит при этом? Дать объяснение.

Вывод. На основании положения металлов и водорода в ряду напряжений указать необходимые условия для прохождения реакций с растворами солей и кислот. Объяснить особенности взаимодействия металлов с кислотами-окислителями. Объяснить явление пассивации железа. Указать металлы, которые подвергаются пассивации.

### 10.3. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

#### ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы Изучить сущность самопроизвольных электрохимических процессов, проходящих при работе гальванических элементов, а также при коррозии металлов.

Опыт 1. Гальванический элемент. Пластины из цинка, меди и свинца погрузить в 1 М растворы соответствующих солей. Составить поочередно три гальванических элемента, соединяя между собой растворы солей электролитическим ключом (полоска фильтровальной бумаги, смоченная в растворе нитрата калия) и подключая металлические пластины (электроды) к клеммам микроамперметра. Определить, какой электрод в каждой паре будет выполнять роль анода и катода. Отметить направление отклонения стрелки прибора (совпадает с направлением движения электронов) в каждом случае и величину силы тока во внешнем участке цепи. По закону Ома ( $U = IR$ )

расчитать напряжение для каждого гальванического элемента (значение внешнего сопротивления указано на панели прибора) и сравнить его со значением соответствующей э.д.с. Результаты эксперимента занести в таблицу. Составить электрохимические схемы изученных гальванических элементов, написать уравнения электродных процессов и токообразующих реакций.

Гальваническая пара	Сила тока, А	Сопротивление цепи, Ом	Напряжение элемента, В	Э.Д.С., теоретич	Направл. тока

Опыт 2. Электрохимическая коррозия цинка в кислой среде. В пробирку налить ~ 2 мл раствора серной кислоты (1:4) и опустить кусочек чистого цинка. По интенсивности выделения газа оценить скорость растворения металла. Коснуться поверхности цинка медным стержнем. Изменяется ли при этом интенсивность выделения газа? На каком металле он выделяется? Почему? Составить электрохимическую схему возникающего гальванического элемента.

Опыт 3. Электрохимическая коррозия железа в нейтральной среде. В U-образную трубку налить электролит, содержащий  $\text{NaCl}$ , фенолфталеин (индикатор на гидроксид-ионы) и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (реагент на ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ). Опустить в одно колено трубы стальной гвоздь, в другое - медную пластину, соединенные между собой проволокой. Оставить систему на 15-20 мин. для прохождения процесса. Определить, катод и анод в полученном короткозамкнутом гальваническом элементе. Какие электродные процессы протекают при его действии? Проверить свои выводы, наблюдая изменения, происходящие у поверхности меди и железа. Составить электрохимическую схему коррозионного элемента и написать уравнения электродных процессов.

Вывод. Дать определение электрода и электрохимического процесса. Какие электроды называются анодом и катодом? Объяснить, как возникает электрический ток в гальваническом элементе?

#### 10.4. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

##### ЭЛЕКТРОЛИЗ

Цель работы Изучить электролиз водных растворов солей. Составить схему электролиза и определить характер электродных процессов при электролизе водных растворов солей  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Правильность полученных выводов проверить экспериментально.

Опыт 1. Электролиз раствора  $\text{SnCl}_2$ . В U-образную трубку электролизера залить раствор соли, вставить угольные электроды и подключить их к источнику постоянного электрического тока. Проводить электролиз в течении 1-3 мин. Описать наблюдаемые явления, написать уравнения электродных процессов.

Опыт 2. Электролиз раствора  $\text{KI}$ . Как и в первом опыте, залить в электролизер раствор соли и пропускать электрический ток в течении 1-3 мин. Для обнаружения щелочной среды в раствор добавлен фенолфталеин. Описать наблюдаемые явления, написать уравнения электродных процессов.

Опыт 3. Электролиз раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Электролиз проводится в приборе Гоффмана, состоящем из двух бюреток с кранами и впаянными платиновыми электродами а также уравнительной трубки. К раствору соли добавлен лакмус. Раствор заливается в прибор и проводится электролиз в течении 3 мин. Объяснить изменения окраски лакмуса в приэлектродном пространстве. Обратить внимание на соотношение объемов газов, выделившихся на катоде и аноде. Объяснить это соотношение.

Вывод Указать, в чем состоит принципиальное различие электрохимических процессов, протекающих в гальваническом элементе и при электролизе. Обратить внимание на полярность электродов при электролизе. Указать последовательность электродных процессов на катоде и аноде при возможной их конкуренции.

#### 11. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

Существующая систематика химических элементов позволяет выделить металлы главных подгрупп периодической системы в отдельную категорию (металлы А групп). К этим металам применяют также определение "непереходные металлы". У них наблюдается общность свойств и общие закономерности изменения свойств их важнейших химических соединений (так называемая типовая аналогия).

Среди них различают s-металлы (I-A и II-A группы) и p-металлы (III-A - VI-A группы), которые соседствуют непосредственно с элементами неметаллической природы.

В периодической системе элементов условная диагональ, проходящая между парами элементов B - Al, Si - Ge, As - Sb, Te - Po, отделяет металлы от неметаллов (граница Цингля). Слева от границы расположены элементы с дефицитом валентных электронов, которые в плотноупакованных кристаллических структурах в виде простого вещества проявляют преимущественно металлический тип связи, справа - элементы, образующие в состоянии простого вещества ковалентные связи. В этом смысле следует понимать условным деление элементы на металлы и неметаллы. Вблизи указанной границы расположены элементы, имеющие двойственную природу, единения которых проявляют амфoterность.

Восстановительная активность атомов, склонность к образованию окисний и сила оснований возрастают по группе сверху вниз и ослабевают по периоду слева направо. В соответствии с этим склонность к образованию окислов соответственно уменьшается в группе сверху вниз и увеличивается слева направо в периоде. Устойчивость вышеи положительной степени окисления в пределах группы сверху вниз также уменьшается. В четных А группах валентные состояния преимущественно четные, а в нечетных - нечетные.

Склонность атомов металлов А групп к образованию положительно заряженных ионов с зарядом, соответствующим номеру группы, по периоду уменьшается.

Всего в А группах расположены 22 металла, общий тип которых в целом укладывается в закономерности, характерные для данных групп.

Металлы I A группы получили название щелочных металлов, поскольку сами металлы и их оксиды при взаимодействии с водой образуют щелочнодисперсные растворы сильных, почти полностью диссоциированных оснований.

Атомы щелочных металлов имеют на внешнем электронном слое один электрон, который слабо связан с ядром и обуславливает чрезвычайно выраженные металлические свойства. Все щелочные металлы в своих соединениях исключительно одновалентны. В твердом или жидкокристаллическом состоянии в отсутствии воздуха и влаги щелочные металлы имеют металлический блеск и серебристый цвет. На воздухе блеск быстро исчезает вследствие образования на поверхности оксидов. Для предотвращения окисления их хранят в закрытых сосудах и под слоем инертной жидкости (керосин).

Щелочные металлы активно реагируют с водой, выделяя водород. По отношению к ним все элементы с высокой электроотрицательностью (даже водород) являются окислителями. Нормальные оксиды имеют основной характер и хорошо растворимы в воде. Однако щелочные металлы весьма склонны к образованию пероксидов, надоксидов и озонидов. Чем тяжелее щелочной металл, тем более устойчивы его более богатые кислородом соединения, которые обладают значительными окислительными свойствами. Соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде.

Входящие в II A группу металлы Be и Mg занимают особое положение и относятся к типическим элементам. Металлы Ca, Sr, Ba объединяются под условным названием щелочноземельных металлов. Они, как и щелочные, являются типичными базогенами (образующие основания), обладают высокой активностью как восстановители. По химическим свойствам между ними наблюдается значительное сходство.

Щелочноземельные металлы образуют прочные оксиды состава  $MgO$  основного типа, а также пероксиды и надоксиды. Растворимость оснований  $Mg(OH)_2$  в группе растет. Подобно щелочным металлам, все металлы II A группы валентностабильны и проявляют в соединениях степень окисления +2.

В III A группе первый элемент, бор, не является металлом. Все остальные элементы являются металлами. Алюминий, галлий, индий и таллий могут образовывать химические соединения либо с чисто ионными связями или с ковалентными, а также со смешанными связями, могут также образовывать координационные соединения.

Тенденция к отдаче электронов у этих металлов меньше, чем у металлов I A и II A групп. Алюминий обладает ярко выраженными металлическими свойствами, хотя следует в группе непосредственно за неметаллическим элементом - бором. Однако оксид и гидроксид алюминия амфотерны.

В своих соединениях Al, Ga, In, могут быть трех-, двух- и одновалентными, II - одно- и трехвалентным. Низшая степень окисления наиболее характерна для таллия.

IV A группу составляют элементы углерод, кремний, германий, олово, свинец, из которых C и Si - типичные неметаллические элементы. Металлы германий, олово, свинец по общности закономерностей, которым подчиняются свойства как самих металлов, так и их соединений, объединяются в подгруппу германия. Электронная конфигурация валентного слоя этих металлов отвечает формуле  $p^2 n^2$ , что обуславливает их способность быть как катионогенами, так и анионогенами.

Все три металла проявляют характерные степени окисления: +4 и +2. Причем сверху вниз в группе устойчивость высшей степени окисления уменьшается, а низшей - возрастает. Германий и олово в низшей степени окисления - восстановители, что же касается свинца, то для него степень окисления +2 является устойчивой, а соединения, в которых у него степень окисления +4, являются сильными окислителями.

При обычных условиях металлы устойчивы по отношению к воде и воздуху. Свинец на воздухе быстро покрывается оксидной пленкой,

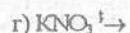
предохраняющей его от дальнейшего окисления. Тонкие пассивирующие пленки присутствуют также на поверхности германия и олова. В ряду напряжений олово и свинец стоят непосредственно перед водородом. Олово медленно растворяется в разбавленной соляной кислоте и легко в концентрированной с выделением водорода. Свинец также растворяется в концентрированной соляной кислоте. С растворами щелочей олово и свинец реагируют с выделением водорода лишь при нагревании, образуя гидроксокомплексы:



Гидроксиды металлов подгруппы германия имеют амфотерный характер. Основные свойства усиливаются от германия к свинцу, кислотные свойства гидроксидов возрастают в обратном порядке.

### 11.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объяснить, чем отличается электролитический способ получения щелочных металлов от электролитического способа получения щелочей. Какие процессы происходят в каждом случае?
2. Написать уравнения реакций получения из карбоната натрия силиката натрия, нитрата натрия, гидросульфата натрия.
3. Определить, какой объем водорода, измеренного при 25°C и давлении 100,7 кПа, выделится при взаимодействии с водой 1 г стекла, состоящего из 30% (масс.) калия и 70% натрия.
4. Закончить уравнения реакций:



5. Объяснить, как и почему изменяются основные свойства гидроксидов металлов в ряду  $Be(OH)_2 - Ba(OH)_2$ .

6. Написать уравнения реакций взаимодействия гидрида кальция с кислородом, с водой.

7. Обосновать, какие продукты могут образовываться при горении магния на воздухе.

8. Объяснить, присутствие каких солей в природной воде обуславливает ее жесткость. Какие химические реакции происходят при добавлении к жесткой воде а)  $Na_2CO_3$ , б)  $NaOH$ , в)  $Ca(OH)_2$ ?

### ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: Изучить характер взаимодействия щелочных металлов с водой, химические свойства пероксида натрия и углекислых солей натрия, оптические свойства соединений щелочных металлов.

Опыт 1. Взаимодействие натрия (калия) с водой. Налить в фарфоровую чашку на 1/3 ее объема дистиллированной воды, вынуть пинцетом из склянки с керосином кусочек натрия (калия) и осушить его фильтровальной бумагой. Внести его в чашку с водой. Описать наблюдаемые явления. С помощью фенолфталеина определить характер среды после окончания взаимодействия. Написать уравнение реакции взаимодействия щелочного металла с водой.

Опыт 2. Свойства пероксида натрия.

- а) в пробирку с водой внести небольшое количество кристаллического пероксида натрия,  $Na_2O_2$ . С помощью фенолфталеина определить характер среды в образовавшемся растворе. Написать уравнение реакции взаимодействия пероксида натрия с водой;
- б) в сильно подкисленный раствор ( $H_2SO_4$  - 1:4) иодида калия внести небольшое количество кристаллического пероксида натрия. Обратить внимание на изменение окраски раствора. С помощью крахмала или

четыреххлористого углерода подтвердить образование в реакции свободного йода. Написать уравнение реакции. Чем является пероксид в этой реакции?

в) в сильно подкисленный раствор перманганата калия добавить небольшое количество пероксида натрия. Обратить внимание на исчезновение окраски раствора. Написать уравнение реакции. Определить роль пероксида в этой реакции.

Опыт 3. Термическое разложение гидрокарбоната натрия. В сухой пробирке прокалить небольшое количество кристаллического гидрокарбоната натрия,  $\text{NaHCO}_3$ . Охладить пробирку и добавить в нее небольшое количество дистиллированной воды. С помощью фенолфталеина определить характер среды в образовавшемся растворе. Написать уравнение реакции термического разложения гидрокарбоната натрия, приводящего к образованию средней соли.

Опыт 4. Окрашивание пламени соединениями щелочных металлов. Прокалить на спиртовке три металлических пластины и затем каждую из них опустить в стакан с дистиллированной водой а потом в сосуд с солью лития, натрия или калия соответственно. Внести последовательно каждую пластину в пламя спиртовки, обращая внимание на окраску пламени.

Вывод. Объяснить, почему металлы I A группы получили название щелочных. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляет пероксид натрия? Чем объясняется различное окрашивание пламени соединениями щелочных металлов?

### 11.3. ИНСТРУКЦИЯ

к лабораторной работе

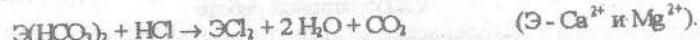
#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

Цель работы. Проведение анализа воды на жесткость методом титрования.

Природная вода, содержащая ионы жесткости - кальция и магния, называется жесткой. Различают жесткость карбонатную ( $\text{Ж}_{\text{к}}$ ), некарбонатную ( $\text{Ж}_{\text{нк}}$ ) и общую ( $\text{Ж}_{\text{о}}$ ).  $\text{Ж}_{\text{к}}$  - концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , эквивалентная содержанию гидрокарбонат иона  $\text{HCO}_3^-$ .  $\text{Ж}_{\text{нк}}$  - концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и

$\text{Mg}^{2+}$ , эквивалентная содержанию сульфатов и хлоридов.  $\text{Ж}_{\text{о}}$  - сумма концентраций карбонатной и некарбонатной жесткости ( $\text{Ж}_{\text{о}} = \text{Ж}_{\text{к}} + \text{Ж}_{\text{нк}}$ ). Измеряют жесткость числом миллимоляр эквивалентов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , содержащихся в 1 л воды. Рассчитывается жесткость по закону эквивалентов.

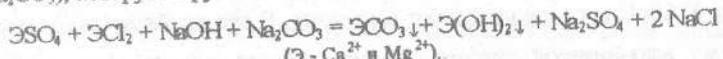
Опыт 1. Определение карбонатной жесткости. Метод основан на титровании определенного объема воды 0,1 н. раствором  $\text{HCl}$  в присутствии метилоранжа



Отмерить с помощью цилиндра в две колбы по 100 мл жесткой воды и прибавить в каждую колбу по 5-6 капель метилоранжа. Одна из колб является контрольной. В другую по каплям добавлять кислоту до появления устойчивой оранжевой окраски (цвет сравнивать с контрольной колбой, раствор в которой имеет желтую окраску). Повторить титрование 2-3 раза. Для расчета взять средний результат ( $\text{p}_{\text{эф}, \text{HCl}} = \text{p}_{\text{эф}, \text{HCO}_3} = \text{p}_{\text{изв. Ca}^{2+} \text{ и } \text{Mg}^{2+}}$ ). Рассчитать карбонатную жесткость

$$\text{Ж}_{\text{к}} = \frac{V_{\text{к-ты}} \cdot c_{\text{жб к-ты}} \cdot 1000}{V_{\text{воды}}} \cdot$$

Опыт 2. Определение общей жесткости воды. Метод основан на осаждении ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  раствором щелочной смеси (10 мл 0,1 н.  $\text{NaOH}$  и 10 мл 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), которую берут в избытке.



Избыток щелочной смеси определяется титрованием. По количеству щелочной смеси, израсходованной на осаждение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , определяется концентрация общей жесткости воды.

Пробу воды, в которой определялась карбонатная жесткость, прокипятить для полного удаления  $\text{CO}_2$ . Затем прибавить к ней 20 мл щелочной смеси. Дать остыть раствору с осадком. Отфильтровать через складчатый фильтр, осадок промыть небольшим количеством дистиллированной воды. Методом титрования определить количество щелочной смеси, непрореагировавшей в реакции осаждения. Рассчитать концентрацию общей жесткости по формуле

$$\text{Ж}_{\text{о}} = \frac{(V_{\text{у}} \cdot c_{\text{жб}} - V_{\text{к}} \cdot c_{\text{жк}}) \cdot 1000}{V_{\text{воды}}} \cdot$$

На основании полученных данных, рассчитать некарбонатную жесткость исследуемой воды.

Вывод. Привести полученные результаты по  $\text{Ж}_{\text{ср}}$ ,  $\text{Ж}_{\text{нн}}$ ,  $\text{Ж}_{\text{иин}}$  и предложить методы их устранения.

#### 11.4. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

##### СОЕДИНЕНИЯ БОРА И АЛЮМИНИЯ

Цель работы. Изучить свойства гидроксидов бора и алюминия и характер гидролиза их солей. Ознакомиться с особенностями взаимодействия алюминия с кислотой и щелочью.

Опыт 1. Свойства борной кислоты. Растворить в дистиллированной воде несколько кристаллов борной кислоты,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , определить реакцию среды с помощью метилоранжа. Объяснить наблюдаемый эффект. Написать уравнения ступенчатой электролитической диссоциации борной кислоты.

Опыт 2. Гидролиз буры. Растворить в воде кристаллик буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) и с помощью фенолфталеина определить реакцию раствора. Написать молекулярное и ионное уравнение реакции гидролиза буры, учитывая, что при гидролизе образуется борная кислота.

Опыт 3. Свойства металлического алюминия. В две пробирки поместить по кусочку алюминиевой стружки. В одну из них прилить раствор серной кислоты (1:4), в другую - раствор щелочи (1 н.). Пробирку со щелочью слегка подогреть на спиртовке. Наблюдать выделение водорода в обеих пробирках. Составить уравнения реакции растворения алюминия в кислоте и щелочи (в последней реакции принимает также участие вода).

Опыт 4. Получение и свойства гидроксида алюминия. К раствору соли алюминия приливать понемногу раствор щелочи (1 н.) до образования осадка. Разделив его на две части, проверить растворимость осадка в серной кислоте (1:4) и щелочи (1 н.). Написать в молекулярной и ионной форме уравнения происходящих реакций. Дать названия продукта взаимодействия гидроксида алюминия со щелочью. Какими свойствами обладает гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ?

#### Опыт 5. Гидролиз солей алюминия.

а) В пробирку налить дистиллированной воды (1/5 часть пробирки) и добавить 3-4 капли раствора соли алюминия. Определить характер среды с помощью метилоранжа. Написать уравнение первой ступени гидролиза этой соли. Какой тип гидролиза солей алюминия, образованных сильными кислотами?

б) К раствору  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  прибавить равный объем раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полученный в реакции осадок испытать на растворимость в кислоте и щелочи. Каков состав осадка? Обратить внимание на выделение газа. Написать молекулярные и ионные уравнения происходящих реакций. Объяснить, почему не может существовать водный раствор карбоната алюминия.

Вывод. Указать, какими свойствами обладают гидроксиды бора и алюминия. Объяснить, как и почему изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов в пределах подгруппы. Как протекает гидролиз буры и солей алюминия?

#### 11.5. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе

##### СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА И СВИНЦА

Цель работы. Изучить методы получения и свойства гидроксидов олова и свинца, а также окислительно-восстановительные свойства соединений этих металлов.

##### Опыт 1. Получение и свойства дигидроксидов олова и свинца.

а) к раствору  $\text{SnCl}_2$  добавить раствор  $\text{NaOH}$  (1 н.) до образования осадка. Расселить содержимое пробирки на две части, к одной добавить избыток щелочи, к другой - раствор  $\text{HCl}$  (1:3). Объяснить причину растворения осадка в обоих случаях;

б) получить из  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  дигидроксид добавлением щелочи и, как в опыте 1а, проверить его амфотерность, взяв вместо соляной кислоты яблочную. Какой из двух амфотерных гидроксидов в большей степени проявляет основные

свойства? Почему? Дать объяснения на основе общих закономерностей периодической системы элементов.

Опыт 2. Восстановительные свойства соединений олова (II).

- получить, как в опыте 1а, осадок гидроксида олова (II) и растворить его в избытке щелочи. К полученному раствору добавить небольшое количество  $\text{BiCl}_3$  до выпадения черного осадка металлического висмута. При составлении уравнения реакции учесть, что  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$  окисляется до  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  и в реакции участвует  $\text{NaOH}$ .
- в пробирку налить немного  $\text{KMnO}_4$ , добавить  $\text{HCl}$  (1:3), а затем  $\text{SnCl}_2$  до обесцвечивания. При составлении уравнения реакции учесть, что перманганат калия восстанавливается до  $\text{MnCl}_2$ .

Опыт 3. Окислительные свойства диоксида свинца. В пробирку внести немного порошка  $\text{PbO}_2$  и добавить концентрированной соляной кислоты, обратив внимание на образование газообразного хлора и белого осадка хлорида свинца (II).

Опыт 4. Исследование состава смешанного оксида свинца. В пробирку внести немного оранжевого порошка сурика, имеющего состав  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , добавить  $\text{HNO}_3$  (1:3). Отметить изменение цвета осадка за счет образования диоксида свинца. Дать осадку отстояться, слить или отфильтровать немного прозрачного раствора. Добавить к нему  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) до образования белого осадка сульфата свинца. Для доказательства образования  $\text{PbO}_2$  к осадку добавить концентрированной  $\text{HCl}$ . Составить графическую формулу сурика и изобразить его состав формулой смешанного оксида.

Вывод. Указать, в чем заключается косвенный метод получения гидроксидов олова и свинца. Отметить закономерности изменения их кислотно-основных свойств. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов, объяснить наличие восстановительных свойств у соединений олова (II) и окислительных свойств у  $\text{PbO}_2$ .

## 12. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП

В периодической системе в побочных подгруппах располагаются элементы d-электронного семейства, которые по проявляемым ими характеристикам относятся к металлам. У этих элементов валентные электроны находятся на двух уровнях - внешнем (s-орбиталь) и предвнешнем (d-орбитали). Электронная структура атомов имеет два наиболее устойчивых состояния: первое, когда d-орбитали полностью заняты электронами, второе, когда d-орбитали полузаполнены, т.е. содержат по одному электрону на каждой орбитали.

При переходе одного электрона с внешней s-орбитали на d-орбиталь, непосредственно предшествующую ей, для элементов Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Ag, Pt, Au достигается более устойчивое состояние. Этот переход осуществляется без больших изменений энергии, поскольку энергии этих двух подуровней отличаются незначительно.

Химические свойства металлов побочных подгрупп определяются степенью заполнения электронами d-орбиталей и возможностью возбуждения s- и d-электронов для образования химических связей. В химических реакциях электроны d-орбиталей участвуют после того, как использованы s-электроны внешнего уровня. В образовании соединений могут участвовать все или часть электронов d-орбиталей. В связи с чем образуются соединения, соответствующие различным состояниям.

Переменная валентность металлов побочных подгрупп, за исключением металлов II и IIIБ групп, является их характерным свойством. В образуемых соединениях металлы имеют положительную степень окисления, проявляя тем самым характерное для металлов свойство и сходство с металлами А групп.

Однако между металлами А и Б групп есть и существенные различия. У металлов Б групп существует возможность образования связей не только с участием d-электронов, но и свободных от электронов d-орбиталей, что обуславливает ярко выраженную способность к образованию устойчивых комплексных соединений у ионов этих металлов. С этим же связано наличие

окраски у многих соединений Б металлов, тогда как соединения металлов А группы в большинстве случаев бесцветны.

Различия в свойствах металлов А и Б групп особенно резко проявляются в правой части периодической системы, так как элементы IV-VIII А группы являются неметаллами. Однако в тех случаях, когда элементы А и Б группы находятся в высших степенях окисления, их аналогичные соединения проявляют существенное сходство. Подобная близость свойств объясняется тем, что в высшей степени окисления атомы элементов имеют аналогичное электронное строение.

У элементов побочных подгрупп возрастание порядкового номера не сопровождается существенным изменением электронной структуры, поэтому химические свойства этих элементов изменяются в периоде хотя и закономерно, но более плавно.

В пределах одной декады наблюдается изменение максимальной степени окисления - вначале она возрастает, а затем происходит ее понижение. Так, в 4 периоде от Sc до Zn максимальная степень окисления изменяется следующим образом:

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Макс. степ. ок.	3	4	5	6	7	6	3	3	3	2

В соответствии с этим изменяется и устойчивость соединений, например, ионы  $V^{+1}$  и  $Ti^{+1}$  - сильные восстановители, а  $Cu^{+1}$  и  $Zn^{+2}$  восстановительных свойств не проявляют.

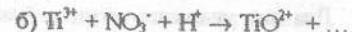
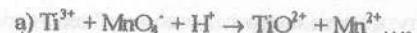
В Б группах с возрастанием порядкового номера устойчивость соединений с высшей степенью окисления повышается. Поэтому соединения хрома со степенью окисления +6 - сильные окислители, а для подобных соединений Mo и W окислительные свойства не характерны.

В пределах каждой Б группы отмечается значительное сходство в свойствах элементов пятого и шестого периодов в связи с явлением лантаноидного сжатия.

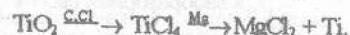
## 12.1. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. При взаимодействии скандия с разбавленной азотной кислотой последняя восстанавливается до  $NH_4^+$ . Написать уравнение соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

2. Закончить уравнения окислительно-восстановительных реакций, протекающих по схемам:



3. Вычислить, сколько титана можно получить из 18 т природного минерала рутила в процессе магнийтермического восстановления хлорида титана, если исходное сырье содержит 90%  $TiO_2$ . Схема процесса



4. Закончить уравнение окислительно-восстановительной реакции между цирконием и концентрированной серной кислотой, идущей по схеме



5. Оксид ванадия  $VO_4$  является фазой переменного состава  $VO_{0,85} - VO_{1,25}$ . Вычислить процентное содержание ванадия в крайних членах ряда. Почему  $VO$  является проводником металлического типа?

6. Ниобий и tantal растворяются в смеси  $HNO_3$  и  $HF$  по схеме:



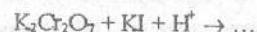
Составить уравнения соответствующих реакций и вычислить эквиваленты элементов.

7. Объяснить, почему свойства соединений ниobia ближе к свойствам соединений tantalа, чем к свойствам соединений ванадия.

8. Вычислить эквиваленты окислителя и восстановителя в реакции



9. Закончить уравнение реакции



10. Объяснить, как будут взаимодействовать ионы  $Mn^{4+}$  и  $MnO_4^-$  друг с другом.

11. Предложите способ получения  $KMnO_4$  из  $MnO_2$ .
12. Написать уравнение гидролиза соли  $FeCl_3$  в молекулярной и ионной форме.
13. Написать возможные реакции между оксидами железа, углеродом и  $CO$ , происходящие при выплавке железа в доменной печи.
14. Объяснить, как протекает реакция при постепенном добавлении к раствору хлорида кадмия раствора аммиака. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций.
15. Металлическая ртуть часто содержит примеси "неблагородных" металлов - цинка, олова, свинца. Для их удаления ртуть обрабатывают раствором  $Hg(NO_3)_2$ . На чем основан такой способ очистки ртути?

## 12.2. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе СОЕДИНЕНИЯ ТИГАНА И ВАНАДИЯ

Цель работы. Изучение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений титана и ванадия.

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида титана (IV). К раствору сульфата титанила -  $TiSO_4$ , добавить раствор щелочи до выпадения осадка. Содержимое пробирки разделить на две части. К одной добавить избыток щелочи, к другой - кислоту. Убедиться, проявляет ли гидроксид титана в обычных условиях амфотерные свойства. Написать уравнения реакций образования гидроксида титана (IV) (в реакции принимает участие вода) и растворения его в кислоте с образованием титанил-иона.

Опыт 2. Гидролиз сульфата титанила. Налить в стакан горячей воды и прибавить несколько капель сульфата титанила. Наблюдать помутнение раствора. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Опыт 3. Получение соединений титана (III). К раствору сульфата титанила прибавить концентрированной соляной кислоты и 3-4 кусочка цинка. Наблюдать образование соли титана (III) синеватого цвета. Написать уравнение происходящей реакции в молекулярной и ионной формах.

Опыт 4. Последовательное восстановление ванадата калия. К раствору ванадата калия,  $KVO_3$ , добавить концентрированной соляной кислоты и 3-4 кусочка цинка. При добавлении к раствору соли соляной кислоты раствор окрашивается в соломенно-желтый цвет вследствие образования поливанадатов). Наблюдать последовательное восстановление ванадат-иона и соответствующее изменение окраски раствора:

$VO^{2+}$  - голубого цвета (однако вначале раствор

зеленого цвета из-за наложения

голубого цвета на желтый)

$V^{3+}$  - изумрудно-зеленый

$V^{2+}$  - синеватый цвет.

Отлить немного каждого раствора, для сравнения окрасок. Составить уравнения всех проходящих реакций в ионной форме.

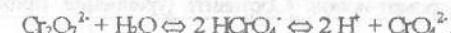
Вывод. Указать, к какому классу соединений относятся гидратные формы оксидов титана и ванадия в высшей степени окисления. Сравнить на основании значений окислительно-восстановительных потенциалов свойства соединений титана и ванадия.

## 12.3. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Цель работы. Изучение свойств характерных соединений хрома, поведение их в водной среде.

Опыт 1. Свойства соединений хрома (VI)

a) равновесие гидролиза дихромат-ионов. В водных растворах соединений хрома (VI) устанавливается очень чувствительное к воздействию равновесие:



Чтобы убедиться в этом, добавить в пробирку с 1-2 мл раствора оранжевого цвета  $K_2Cr_2O_7$  раствор щелочи. Немедленное изменение окраски указывает на смещение равновесия в сторону образования ионов  $CrO_4^{2-}$ , придающих

раствору соломенно-желтый цвет. В другую пробирку с 1-2 мл желтого раствора  $K_2CrO_7$  прилить раствор серной кислоты и наблюдать обратное изменение окраски, отвечающее смещению равновесия в сторону образования дихромат-ионов. Составить молекулярные и ионные уравнения проходящих реакций.

б) окислительные свойства дихромат-ионов в кислой среде. Налить в пробирку 1-2 мл раствора  $K_2CrO_7$  и несколько капель серной кислоты (1:4). Добавить 1 мл раствора вещества - восстановителя (по указанию преподавателя). Убедиться в изменении окраски раствора, доказывающем прохождение реакции. Составить ее уравнение. Повторить опыт, смешивая растворы дихромата калия и восстановителя в отсутствии кислоты. Убедиться, в том, что реакция не идет из-за резкого падения окислительной активности дихромат-ионов при низкой концентрации катионов водорода.

#### Опыт 2. Свойства соединений хрома (III).

а) свойства гидроксида хрома (III). Получить косвенным методом нерастворимый гидроксид хрома (III). К осадку прилить 1-3 мл раствора щелочи. Пробирку встряхнуть. Осадок легко растворяется в следствие образования гидроксокомплексов хрома, в которых координационное число хрома равно соответственно 4 и 6 (первый комплекс прочнее второго). Полученный раствор сохранить. Обратить внимание на его окраску, присущую соединениям хрома (III) в щелочной среде. Составить уравнения реакций образования обоих комплексов.

б) восстановительные свойства соединений хрома (III). В раствор, содержащий гидроксокомpleксы хрома (из первого опыта), прилить ~ 3 мл разбавленного раствора  $H_2O_2$  и опустить пробирку на 1-2 мин. в стакан с горячей водой. Наблюдать появление желтой окраски раствора, указывающей на образование хромат-ионов. Составить уравнение проходящей реакции, обратить внимание на непосредственное участие гидроксид-ионов во взаимодействии.

Вывод. Объяснить, какими условиями ограничены окислительная активность соединений хрома (VI) и восстановительная активность соединений хрома (III) в водной среде.

### 12.4. ИНСТРУКЦИЯ к лабораторной работе СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

Цель работы. Изучить окислительно-восстановительные свойства соединений марганца. Сделать вывод об устойчивости соединений марганца в различных степенях окисления. Составить уравнения реакций.

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида марганца (II). Налить в пробирку раствор  $MnSO_4$  и прибавить 1н. раствор  $NaOH$ . Оставить на воздухе, периодически встряхивая. Наблюдать изменение цвета осадка в результате окисления его кислородом воздуха. Сделать вывод о свойствах  $Mn(OH)_2$ .

Опыт 2. Окислительные свойства диоксида марганца. Небольшое количество  $MnO_2$  поместить в пробирку. Прилить раствор концентрированной  $HCl$  и нагреть. Наблюдать образование газообразного хлора.

Опыт 3. Зависимость окислительных свойств перманганата калия от характера среды (pH). Налить в три пробирки раствор  $KMnO_4$ . В первую пробирку прибавить раствор  $H_2SO_4$  (1:4), в вторую 1н. раствор  $NaOH$ , в третью - воду. В каждую пробирку прилить раствор  $Na_2SO_3$ . Наблюдать происходящие изменения. Как отличаются процессы восстановления  $KMnO_4$  в кислой, нейтральной и сильно щелочной средах? Составить молекулярные и ионные уравнения реакций. Определить, в какой среде окислительные свойства  $KMnO_4$  наиболее ярко выражены. Заполнить следующую таблицу.

Формула иона или молекулы	Название	Цвет	Степень окисления марганца	Среда, в которой устойчив	Окислитель или восстановитель
$MnO_4^-$					
$MnO_4^{2-}$					
$MnO_2$					
$Mn^{2+}$					

Вывод. Указать, какие свойства проявляют соединения марганца в различных степенях окисления.

**12.5. ИНСТРУКЦИЯ  
к лабораторной работе  
СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА**

Цель работы. Изучить методы получения гидроксидов элементов семейства железа и их устойчивость; окислительно-восстановительные свойства соединений железа.

Опыт 1. Получение и свойства гидроксидов железа.

- в пробирку налить раствор  $\text{FeSO}_4$  и прибавить раствор  $\text{NaOH}$  (1н.) до выпадения осадка дигидроксида железа. Полученный осадок периодически встряхивать до изменения его цвета. Составить уравнения реакций получения  $\text{Fe(OH)}_2$  и его окисления кислородом воздуха до  $\text{Fe(OH)}_3$ .
- к раствору соли железа (III) прибавить раствор  $\text{NaOH}$  (1н.) до выпадения осадка. Составить уравнение реакции получения тригидроксида железа. Сделать вывод о методе получения и устойчивости гидроксидов железа.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксидов кобальта.

- в пробирку налить раствор соли кобальта (II) и прибавить раствор  $\text{NaOH}$  (1н.). Наблюдать образование синего осадка основной соли и постепенное превращение его в грязно-серый осадок дигидроксида кобальта. Написать соответствующие уравнения реакций.
- к осадку  $\text{Co(OH)}_2$  прибавить пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Наблюдать образование осадка тригидроксида кобальта. Указать его цвет. Написать уравнение реакции окисления  $\text{Co(OH)}_2$  (проходит также побочный процесс разложения пероксида водорода с выделением кислорода). Сделать вывод о методах получения гидроксидов кобальта и их устойчивости.

Опыт 3. Получение и свойства гидроксидов никеля. В пробирку налить раствор соли никеля (II) и прибавить раствор  $\text{NaOH}$  (1н.); указать цвет осадка. Разделить осадок на две части. К одной части добавить пероксид водорода, к

другой - бромную воду (под вытяжкой!). В каком случае наблюдается изменение цвета осадка? Написать уравнения реакций получения дигидроксида никеля и его окисления в тригидроксид бромной водой в присутствии щелочи. Сделать вывод о методах получения гидроксидов никеля и их устойчивости. Сделать общий вывод о методах получения гидроксидов элементов семейства железа, их устойчивости, а также окислительно-восстановительных свойствах.

Опыт 4. Реакции на ионы железа.

- в пробирку налить раствор соли железа (II) и прибавить раствор  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдать появление окрашивания раствора. Написать уравнение проходящей реакции. Записать название полученного соединения;
- в две пробирки налить раствор соли железа (III). В одну из них добавить раствор  $\text{KSCN}$ , в другую -  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдать появление характерного окрашивания растворов в обоих случаях. Написать уравнения проходящих реакций. Записать названия полученных соединений.

Опыт 5. Восстановительные свойства сульфата железа (II). К подкисленному раствору перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ) прибавить раствор  $\text{FeSO}_4$  до обесцвечивания. Проверить наличие в растворе ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Сделать вывод о восстановительных свойствах ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Опыт 6. Окислительные свойства хлорида железа (III). В пробирку налить раствор  $\text{KI}$  и прибавить раствор  $\text{FeCl}_3$ . Наблюдать выделение свободного йода. Сделать вывод об окислительных свойствах иона  $\text{Fe}^{3+}$ .

Вывод. Сделать общий вывод об устойчивости соединений элементов семейства железа в различных степенях окисления.

**12.6. ИНСТРУКЦИЯ  
к лабораторной работе  
СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА**

Цель работы. Изучить методы получения и свойства соединений меди, цинка и кадмия, характер изменения кислотно-основных свойств гидроксидов, способность комплексообразования у соединений меди.

Опыт 1. Получение дигидроксида меди и его свойства. В двух пробирках получить дигидроксид меди слиянием растворов сульфата меди (II) и щелочи (1 н.). В одну пробирку прилить серной кислоты (1:4), в другую - избыток щелочи. В каком случае растворяется осадок? Написать соответствующие уравнения реакций и сделать вывод о характере дигидроксида меди при комнатной температуре.

Опыт 2. Образование комплексного соединения меди (II). Получить осадок дигидроксида меди и растворить его в избытке концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Обратить внимание на окраску исходного раствора соли и раствора образовавшегося комплексного аммиаката меди. Написать уравнения проходящих реакций.

Опыт 3. Получение иодила меди (I). К разбавленному (0,1 н.) раствору сульфата меди добавить раствор иодида калия. Обратить внимание на изменение окраски раствора (выделяется свободный йод). Для связывания йода добавить раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Составить уравнение реакции образования нерастворимого  $\text{CuI}$ .

Опыт 4. Получение гидроксидов цинка и кадмия и изучение их свойств. В две пробирки наливать немного раствора соли цинка, в две другие - раствор соли кадмия. В каждую прибавлять по каплям раствор щелочи (1 н.) до выпадения осадка. Проверить, растворяются ли полученные осадки при добавлении серной кислоты (1:4) и избытка щелочи (1 н.). Написать уравнения проходящих реакций, учитывая, что при растворении гидроксида цинка в избытке щелочи образуется комплексный ион состава  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ . Объяснить различие в свойствах гидроксидов цинка и кадмия, исходя из их положения в периодической системе.

Вывод. Указать, каким методом были получены изученные гидроксиды. Описать, как и почему изменяются кислотно-основные свойства гидроксидов цинка и кадмия. Объяснить, с чем связана способность ионов меди к комплексообразованию.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	3
1. Общие указания к выполнению и оформлению лабораторных работ .....	4
2. Основы техники эксперимента.....	5
2.1. Весы и правила взвешивания.....	5
2.2. Работа с химической посудой.....	7
2.3. Нагревательные приборы.....	7
2.4. Определение плотности жидкости.....	9
2.5. Химические реагенты.....	9
2.6. Контрольные вопросы.....	10
3. Основные классы неорганических соединений.....	10
3.1. Контрольные вопросы.....	16
3.2. Инструкция к лабораторной работе Классы неорганических соединений.....	17
4. Основные положения атомно-молекулярного учения.....	18
4.1. Контрольные вопросы.....	31
4.2. Инструкция к лабораторной работе Определение молярной массы диоксида углерода.....	32
4.3. Инструкция к лабораторной работе Определение молярной массы эквивалентов цинка.....	33
4.4. Инструкция к лабораторной работе Приготовление растворов. Титрование.....	35
5. Окислительно-восстановительные реакции.....	37
5.1. Контрольные вопросы.....	43
5.2. Инструкция к лабораторной работе Окислительно-восстановительные реакции.....	45
5.3. Инструкция к лабораторной работе Направленность окислительно-восстановительных реакций.....	46
6. Энергетика химических реакций.....	47
6.1. Контрольные вопросы.....	49
6.2. Инструкция к лабораторной работе Определение теплового эффекта(энталпии) реакции нейтрализации.....	50
7. Химическая кинетика и химическое равновесие.....	51
7.1. Контрольные вопросы.....	54
7.2. Инструкция к лабораторной работе. Скорость химической реакции.....	55
7.3. Инструкция к лабораторной работе Химическое равновесие.....	56
8. Реакции в растворах электролитов.....	58
8.1. Контрольные вопросы.....	65
8.2. Инструкция к лабораторной работе Растворы электролитов. Реакции ионного обмена.....	65
8.3. Инструкция к лабораторной работе Гидролиз солей.....	66
8.4. Инструкция к лабораторной работе Комплексные соединения.....	68

9. Химия неметаллов.....	71
9.1. Контрольные вопросы.....	75
9.2. Инструкция к лабораторной работе Свойства галогенов и их соединений .....	77
9.3.Инструкция к лабораторной работе Свойства соединений серы.....	78
9.4.Инструкция к лабораторной работе Свойства соединений азота.....	80
9.5.Инструкция к лабораторной работе Свойства соединений фосфора и мышьяка.....	82
9.6.Инструкция к лабораторной работе Свойства соединений углерода и кремния.....	83
10 Общие свойства металлов и их соединений.....	85
10.1 Контрольные вопросы.....	91
10.2. Инструкция к лабораторной работе Химические свойства металлов.....	92
10.3. Инструкция к лабораторной работе Гальванический элемент. Электрохимическая коррозия металлов.....	94
10.4. Инструкция к лабораторной работе Электролиз.....	96
11. Свойства металлов главных подгрупп.....	97
11. 1. Контрольные вопросы.....	100
11.2. Инструкция к лабораторной работе Свойства щелочных металлов и их соединений.....	101
11.3. Инструкция к лабораторной работе Определение жесткости воды .....	102
11.4. Инструкция к лабораторной работе Соединения бора и алюминия.....	104
11.5. Инструкция к лабораторной работе Соединения олова и свинца.....	106
12. Свойства металлов побочных подгрупп.....	107
12.1. Контрольные вопросы.....	109
12.2. Инструкция к лабораторной работе Соединения титана и ванадия.....	110
12.3. Инструкция к лабораторной работе Соединения хрома.....	111
12.4. Инструкция к лабораторной работе Соединения марганца.....	113
12.5. Инструкция к лабораторной работе Соединения элементов семейства железа.....	114
12.6. Инструкция к лабораторной работе Соединения меди и цинка.....	115