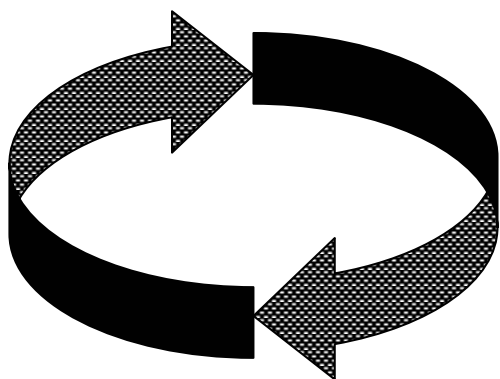


М.И. ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ
С ТЕСТОВЫМИ
ЗАДАНИЯМИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ

Учебное издание

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна
АНКУДИМОВА Ирина Александровна

**ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ
С ТЕСТОВЫМИ ЗАДАНИЯМИ**

Редактор В.Н. Митрофанова
Компьютерное макетирование М.А. Филатовой

Подписано к печати 11.10.2004
Формат 60 × 84/16. Гарнитура Times. Бумага офсетная. Печать офсетная
Объем: 7,21 усл. печ. л.; 7,0 уч.-изд. л.
Тираж 100 экз. С. 645^М

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14
Министерство образования и науки Российской Федерации
Тамбовский государственный технический университет

М.И. ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА

**ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ
С ТЕСТОВЫМИ
ЗАДАНИЯМИ**

Тамбов
Издательство ТГТУ
2004

УДК 54 (075)
ББК Г 1
Л 33

Р е ц е н з е н т
Доцент кафедры неорганической и физической
химии ТГУ им. Г.Р. Державина
А.И. Рягузов

Лебедева М.И., Анкудинова И.А.

Л 33 Практикум по химии с тестовыми заданиями. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2004. 124 с.

В данном практикуме широко представлены химические и инструментальные методы исследования химических процессов, методы контроля качества воды и других объектов окружающей природной среды. Содержит работы по теоретическим основам химии и химии соединений наиболее важных р- и d-элементов. Приведены работы, позволяющие проводить анализ природных объектов. После каждой лабораторной работы приводятся тестовые задания, которые помогут студентам в освоении изучаемой темы. Практикум научит их приемам экспериментирования и исследовательского подхода к изучению курсов «Химия» и «Экология».

Рассчитан для студентов первого курса специальностей 151001, 210201, 250100, 200503, 170500.

УДК 54 (075)
ББК Г 1

ISBN 5-8265-0315-7

© Лебедева М.И., Анкудинова И.А.,
2004

© Тамбовский государственный
технический университет
(ТГТУ), 2004

ВВЕДЕНИЕ

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

Химия, физика, математика – это базовые естественно-научные дисциплины, составляют основу образования.

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

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

Специфика работы в химических лабораториях

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

- курить;
- принимать пищу;
- использовать химическую посуду для пищевых целей;
- проделывать опыты не по теме занятия;
- пользоваться реактивами, на склянках которых отсутствуют этикетки;
- работать с легковоспламеняющимися веществами вблизи открытого огня;
- выносить концентрированные кислоты, щелочи и резко пахнущие вещества из-под вытяжного шкафа.

Перед выполнением лабораторной работы каждый студент должен получить допуск, предусматривающий знания по содержанию работы, и по основам техники безопасности. Результаты эксперимента проверяются преподавателем. Отчет по лабораторной работе включает теоретическое обоснование.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МОТИВАЦИОННОЙ РЕЙТИНГ-СИСТЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА

Организация учебного процесса

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

– *лабораторные работы* с предоставлением индивидуального отчета. Количество лабораторных работ указывается в календарном плане для каждой специальности на текущий учебный год или семестр. Выполнение работы, оформление отчета и теоретическая защита оцениваются преподавателем по пятибалльной шкале;

– *контрольные работы (КР) и расчетно-графические работы (РГР)* по отдельным темам теоретического курса. Количество КР и РГР, а также темы и время выполнения и сдачи указываются в календарном плане. Каждое задание оценивается преподавателем также по пятибалльной системе;

– *практические работы*. Каждая практическая работа включает в себя обобщение теоретического и практического материала по наиболее важным или сложным разделам программы.

ФАКТОР ВРЕМЕНИ И УЧЕБНАЯ ДИСЦИПЛИНА

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

Шкала оценок

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

Итоговая оценка

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

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

Примечания

Каждый студент должен иметь журнал, который является документом, отражающим всю его работу. На обложке или на первой странице журнала должны быть написаны фамилия, инициалы студента, номер группы. В лабораторном журнале студент выполняет домашнее задание (решает задачи, отвечает на контрольные вопросы, дает краткое описание опытов, указанных в календарном плане).

Все наблюдения и выводы по экспериментальной работе, проделанной в лаборатории, студент заносит в лабораторный журнал непосредственно после ее выполнения. Записи в журнале делаются только чернилами, лаконично и аккуратно. При необходимости следует вычерчивать схемы установок и используемых приборов.

Рекомендуется следующая схема записи:

- 1) дата;
- 2) наименование темы;
- 3) решение задач и ответы на контрольные вопросы;
- 4) схема установки;
- 5) краткое описание опытов;
- 6) уравнения реакций;
- 7) наблюдение;
- 8) запись результатов опыта и расчеты.

Заключение

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

Классификация неорганических соединений

Цель работы: ознакомление с химическими процессами при получении различных неорганических веществ и исследование их состава.

Приборы и реактивы: аппарат Киппа; штатив с микропробирками; горелка; прибор для получения оксида меди; микрошпатели; стеклянные палочки; стеклянные трубки, согнутые под прямым углом, для продувания углекислого газа; алюминий (стружка); оксид кремния(IV) (порошок); известковая вода.

Растворы: соляной кислоты – конц., 10 % и 2 н.; гидроксида натрия – конц. и 2 н.; гидроксида кальция – нас.; серной кислоты – 2 н.; сульфата алюминия – 0,5 М; гидроксида аммония – 1 н., сульфата меди(II) – 2 н.; иодида калия – 2 н.; нитрата свинца(II) – 2 н.; сульфатов аммония и железа(II) – нас.; фенолфталеина; лакмуса.

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

1 *Бинарные соединения* представляют собой класс неорганических веществ, молекулы которых состоят из двух элементов. Среди них: оксиды, гидриды, сульфиды, галогениды, карбиды, нитриды и др.

2 *Основания* – соединения, имеющие в своем составе положительно заряженный ион (катион) и гидроксогруппу OH^- . Например: NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и др.

3 *Кислоты* – соединения, которые диссоциируют с образованием катиона водорода H^+ (вернее иона гидроксония H_3O^+). Различают кислоты *бескислородные* (HCl) и *кислородсодержащие* (H_2SO_4 и др.).

4 *Соли* являются многочисленным классом химических соединений. Соли можно рассматривать как продукты полного или частичного замещения иона водорода в кислоте на катион металлов либо гидроксид-иона в основаниях – на другие анионы. По составу и свойствам различают *средние соли* (*нормальные*) $-\text{Na}_2\text{SO}_4$, *кислые соли* $-\text{K}_2\text{HPO}_4$ и *основные соли* $-\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$.

НОМЕНКЛАТУРА

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

1 Бинарные соединения:

CaO – оксид кальция, Fe_2O_3 – оксид железа(III), LiH – гидрид лития.

2 Основания:

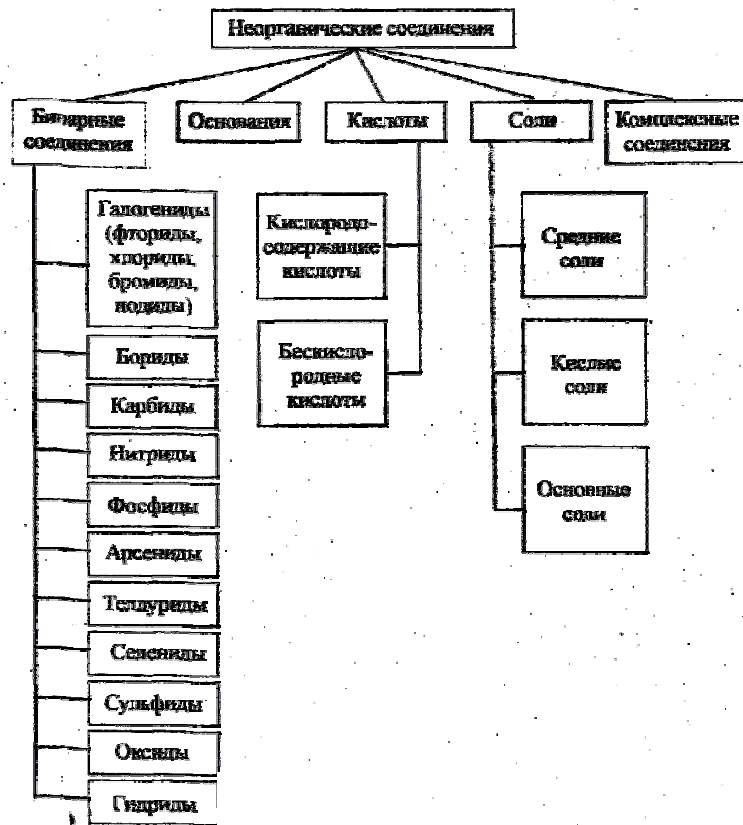
NaOH – гидроксид натрия, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ – гидроксид олова(II).

3 Кислоты:

➤ *бескислородные:*

HBr – бромоводородная кислота. HCN – циановодородная кислота, HCl – хлороводородная кислота;

1 Классификация неорганических соединений



➤ кислородосодержащие:
 H_2SO_4 – серная кислота, H_2SO_3 – сернистая кислота, H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, HPO_3 – метафосфорная кислота.

4 Соли:

➤ средние:

AlCl_3 – хлорид алюминия, CuSO_4 – сульфат меди(II), FeSO_4 – сульфат железа(II);

➤ кислые:

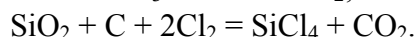
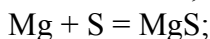
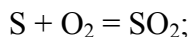
KH_2PO_4 – дигидроортофосфат калия, NaHSO_4 – гидросульфат натрия;

➤ основные:

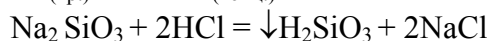
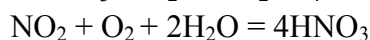
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид алюминия.

ПОЛУЧЕНИЕ

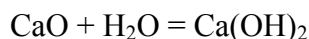
1 Бинарные соединения получают различными способами, среди них: непосредственное взаимодействие простых веществ; разложение более сложных веществ при помощи различных, в том числе и окислительно-восстановительных реакций

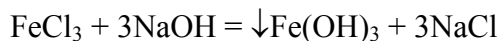
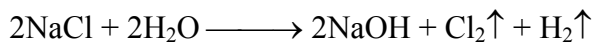


2 Кислоты получают взаимодействием кислотных оксидов с водой, либо действием на соли более сильных кислот

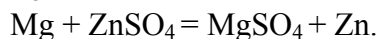
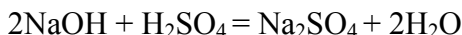
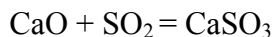


3 Основания получают растворением в воде основных оксидов, электролизом солей или при помощи реакций обмена



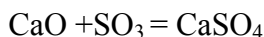


4 Соли получают взаимодействием основных и кислотных оксидов, оснований и кислот, а также при помощи различных обменных и окислительно-восстановительных реакций

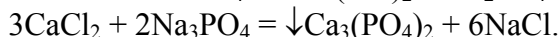
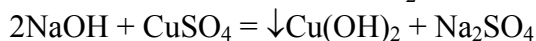
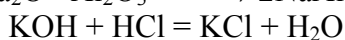
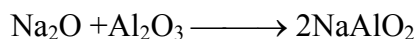


СВОЙСТВА

Различные неорганические вещества обладают самым разнообразным спектром свойств. Приведем лишь некоторые, наиболее характерные. Так, основные оксиды взаимодействуют с амфотерными оксидами, кислотными оксидами и кислотами. Кислотные оксиды взаимодействуют с амфотерными оксидами и щелочами. Основания взаимодействуют с кислотами. Соли могут взаимодействовать как со щелочами и кислотами, так и с другими солями



сплавл.



Опыт 1 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В пробирку поместите 20 капель раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и добавьте столько же раствора NH_4OH . Что наблюдается?

Содержимое разделите на две пробирки. В одну из пробирок при взбалтывании прибавьте по каплям 10 % раствор соляной кислоты до полного растворения осадка, во вторую прилейте 2 н. раствор гидроксида натрия, тоже до полного растворения осадка. Напишите уравнения реакций и сделайте вывод о свойствах гидроксида алюминия.

Опыт 2 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДА УГЛЕРОДА(IV) И ОКСИДА КРЕМНИЯ(IV)

Для изучения свойств диоксида углерода налейте в пробирку 10 – 15 капель дистиллированной воды и прибавьте 1 – 2 капли лакмуса. Затем пропустите из аппарата Киппа в воду оксид углерода(IV) до изменения окраски раствора. Почему окраска изменилась? О каких свойствах CO_2 свидетельствует эта реакция? Напишите уравнение реакции.

Поместите в две пробирки по микрошпателью оксида кремния(IV). В одну пробирку добавьте 5 – 7 капель концентрированной щелочи, а в другую – столько же концентрированной соляной кислоты. Обе пробирки нагрейте. В какой пробирке диоксид кремния растворяется? Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод о свойствах этих соединений.

Опыт 3 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ

Получите различные соли следующими способами.

1 *Взаимодействие металла с кислотой.* В пробирку налейте 5 капель серной кислоты и опустите алюминиевую стружку (можно микрошпателью алюминиевого порошка). Для ускорения реакции пробирку нагрейте. Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции. Назовите полученную соль.

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

3 *Взаимодействие соли с металлом.* Поместите в пробирку 10 капель раствора сульфата меди(II) и поместите в раствор алюминиевую стружку. Через некоторое время раствор обесцветится. Почему? Слейте раствор и рассмотрите алюминиевую стружку. Какого она цвета? Напишите уравнение реакции

и назовите полученную соль.

4 *Взаимодействие соли с кислотой.* Налейте в пробирку 5 капель раствора нитрата свинца(II) и столько же раствора соляной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции. Назовите соль.

5 *Взаимодействие двух солей.* Налейте в пробирку 5 капель раствора нитрата свинца(II) и столько же раствора иодида калия. Наблюдайте образование осадка. Напишите уравнение реакции.

Добавьте 10 – 15 капель дистиллированной воды. Нагрейте до растворения осадка и охладите. Наблюдайте образование золотистых кристаллов. Назовите класс полученного соединения.

Опыт 4 ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ

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

ТЕСТЫ

- Сумма коэффициентов в молекулярном уравнении равна $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{средняя соль} + \dots$
1) 4; 2) 5; 3) 6; 4) 9.
- Составьте краткое ионное уравнение реакции взаимодействия между гидроксидом хрома(III) и избытком хлороводородной кислоты, в ответе укажите сумму коэффициентов
1) 3; 2) 4; 3) 6; 4) 8.
- Относительная молекулярная масса гидросульфида натрия равна ...
1) 56; 2) 64; 3) 74; 4) 87.
- Сумма коэффициентов в молекулярном уравнении реакции равна $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{кислая соль} + \dots$
1) 4; 2) 5; 3) 6; 4) 9.
- Составьте краткое ионное уравнение реакции взаимодействия между гидроксидом магния и избытком азотной кислоты, в ответе укажите сумму коэффициентов
1) 3; 2) 5; 3) 6; 4) 9.
- Сумма коэффициентов в молекулярном уравнении реакции равна $\text{KOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + \dots$
1) 4; 2) 5; 3) 6; 4) 7.
- Сумма коэффициентов в молекулярном уравнении реакции равна $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{средняя соль} + \dots$
1) 3; 2) 4; 3) 5; 4) 6.
- Одновременно в растворе не могут находиться все ионы, т.е. они реагируют...
1) K^+ , H^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} ; 2) Ba^{2+} , Ag^+ , OH^- , F^- ;
3) H_3O^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- ; 4) Mg^{2+} , H_3O^+ , Br^- , Cl^- .
- Сумма коэффициентов в молекулярном уравнении реакции равна $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CaHPO}_4 + \dots$
1) 4; 2) 5; 3) 6; 4) 7.
- Гидросульфат калия реагирует по отдельности в растворе с веществами
1) K_2SO_3 , HCl , KOH ; 2) Zn , SiO_2 , BaCl_2 ;
3) CO_2 , K_2CO_3 , NaOH ; 4) Mg , K_2S , LiOH .

Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ МАСС ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: знакомство с некоторыми экспериментальными методами определения эквивалентных масс металла, сложного вещества (измерение объема газа). Использование полу-

ченных экспериментальных данных для вычисления эквивалентных масс простых и сложных веществ.

Приборы и реактивы: прибор для определения эквивалентной массы металла; техно-химические весы; термометр; барометр; шкаф сушильный; металлы в виде ленты или стружки; мрамор; бюретка вместимостью 50 см³; воронки для бюретки и для фильтрования; стакан вместимостью 100 см³; бумага фильтровальная; баня песчаная.

Растворы: соляной кислоты – 1:3 и 1М; сульфата меди(II) – 0,25 М.

Количество элемента или вещества, которое взаимодействует с 1 молем атомов водорода (1 г) или замещает это количество водорода в химических реакциях называется **эквивалентом** данного элемента или вещества.

Эквивалентной массой (M_3) называется масса 1 эквивалента вещества.

Ее можно вычислить по составу соединения, если известны молярные массы (M):

1) $M_3(\text{элемента}) = M/A$,

где A – атомная масса элемента, V – валентность элемента;

2) $M_3(\text{оксида}) = M_3(\text{элемента}) + 8$,

где 8 – эквивалентная масса кислорода;

3) $M_3(\text{гидроксида}) = M/n_{\text{OH}^-}$,

где n_{OH^-} – число групп OH^- ;

4) $M_3(\text{кислоты}) = M/n_{\text{H}^+}$,

где n_{H^+} – число ионов H^+ ;

5) $M_3(\text{соли}) = M/n_{\text{Me}}V_{\text{Me}}$,

где n_{Me} – число атомов металла, V_{Me} – валентность металла.

Согласно закону эквивалентов массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):

$$m_1/M_{31} = m_2/M_{32}.$$

Если одно из веществ находится в газообразном состоянии, тогда

$$m/M_3 = V_0/V_3,$$

где V_3 – эквивалентный объем газообразного вещества. Так для водорода при н.у. эквивалентный объем равен $22,4/2 = 11,2$ дм³, для кислорода – $5,6$ дм³.

Опыт I ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

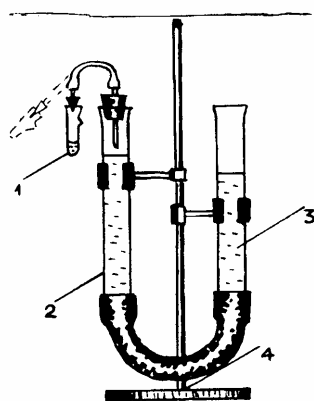


Рис. 1 Прибор для определения эквивалентных масс:

1 – пробирка с углублением;
2, 3 – бюретки; 4 – штатив

Соберите прибор (рис. 1) и проверьте его герметичность, для чего поднимите и опустите открытую трубку и наблюдайте за уровнем воды в другой трубке – он не должен резко колебаться. В противном случае следует плотнее закрыть пробки в трубке и в пробирке.

Если прибор герметичен, то установите уровень воды в обеих трубках на одинаковой высоте и укрепите в таком положении трубки в штативе. Запишите положение уровня в градуированной трубке с точностью до 0,1 см³ (V_1). В пробирку налейте осторожно через воронку 3 – 4 см³ соляной кислоты (1:3), чтобы не смочить раствором углубление в пробирке (в противном случае протрите верхнюю часть пробирки с углублением досуха фильтровальной бумагой) и 1 – 2 капли раствора сульфата меди(II).

Получите у преподавателя навеску металла и запишите ее массу в лабораторный журнал (m). Пробирку с кислотой наклоните и осторожно, чтобы кусочки металла не попали в кислоту, поместите навеску металла в углубление пробирки. Держа пробирку в наклонном положении, плотно закройте ее пробкой от прибора и стряхните металл в кислоту.

Под давлением водорода, образующегося при взаимодействии металла с кислотой, жидкость из бюретки переходит в трубку. После окончания реакции пробирку охладите до комнатной температуры и приведите воду в трубках к одному уровню, опуская открытую трубку. Запишите новое положение уровня жидкости в градуированной трубке (V_2). Результаты опыта занесите в табл. 2.

2 Экспериментальные данные

Масса металла (m), г	Температура, t , °C	Атмосферное давление (P); Па/мм рт.ст.	Положение уровня в бюретке, см ³		Объем водорода (V), см ³	Эквивалентная масса металла ($M_э$), г/моль	Относительная ошибка (e), %
			до опыта (V_1),	после опыта (V_2),			

Рассчитайте объем водорода $V = V_2 - V_1$ и приведите его к н.у. по формуле

$$V_0 = V P(H_2) T_0 / P_0 T = V(P - h)T_0 / P_0(273 + t),$$

где $P(H_2) = P - h$ – парциальное давление водорода, Па (мм рт.ст.); P – атмосферное давление, Па (мм рт.ст.); h – парциальное давление насыщенного водяного пара при данной температуре (t), Па (мм рт.ст.) (табл. 3).

Вычислите эквивалентную массу металла по уравнению

$$M_э = 11200 m/V_0, \text{ г/моль.}$$

По экспериментальным данным и истинному значению эквивалентной массы металла определите относительную ошибку опыта.

3 ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ВОДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

t , °C	Давление		t , °C	Давление		t , °C	Давление	
	кПа	мм рт.ст.		кПа	мм рт.ст.		кПа	мм.рт.ст.
10	1,23	9,21	17	1,94	14,52	22	2,64	19,82
12	1,40	10,51	18	2,06	15,47	23	2,81	21,06
14	1,59	11,98	19	2,20	16,47	24	2,98	22,37
15	1,70	12,78	20	2,34	17,53	25	3,17	23,75
16	1,82	13,63	21	2,49	18,64	26	3,36	25,20

Опыт 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

На техно-химических весах взвесьте чистый стакан вместимостью 100 см³ (m_1). Поместите в него несколько кусочков чистого мрамора и вновь взвесьте (m_2). Навеска мрамора должна быть около 2,50 – 3,00 г.

В бюретку, укрепленную в штативе, налейте до нулевого деления 1 М раствор соляной кислоты. Все измерения объемов производите по нижнему мениску.

Под бюретку поставьте стакан с навеской мрамора и осторожно открывая кран прилейте в него из бюретки 15 см³ раствора кислоты. Когда выделение пузырьков газа замедлится, нагрейте стакан до 60...70 °C. Реакцию можно считать законченной, если выделение пузырьков прекратится.

Слейте образовавшийся раствор с оставшихся кусочков мрамора и промойте их два раза дистиллированной водой методом декантации.

Стакан с оставшимся мрамором высушите в сушильном шкафу и после охлаждения в эксикаторе взвесьте (m_3). Экспериментальные данные занесите в табл. 4.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ

пустого (m_1)	Масса стакана, г		Прореагировало мрамора $m(CaCO_3)$: $m_2 - m_3$, г	Масса HCl, $m(HCl)$, г	Эквивалентная масса $CaCO_3$, $M_э(CaCO_3)$, г/моль	Относительная ошибка опыта (e), %
	с мрамором	до опыта (m_2)				

--	--	--	--	--	--	--	--

Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения взаимодействия карбоната кальция с соляной кислотой.

Массу соляной кислоты определите по формуле $m(\text{HCl}) = cVM_3$, где c – молярная концентрация соляной кислоты, равная 1 моль/дм³; V – объем соляной кислоты, равный 15 см³ (0,015 дм³); M_3 – эквивалентная масса соляной кислоты, равная 36,5 г/моль.

Вычислите эквивалентную массу карбоната кальция из соотношения

$$m(\text{CaCO}_3)/m(\text{HCl}) = M_3(\text{CaCO}_3)/M_3(\text{HCl})$$

$$M_3(\text{CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3)M_3(\text{HCl})/m(\text{HCl}).$$

По экспериментальным данным и истинному значению эквивалентной массы карбоната кальция определите относительную ошибку эксперимента.

ТЕСТЫ

1 Эквивалентный объем водорода и кислорода равен:

- 1) 11,2 и 5,6 дм³; 2) 11,2 и 11,2 дм³;
3) 22,4 и 11,2 дм³; 4) 11,2 и 22,4 дм³.

2 Эквивалентная масса водорода и кислорода равна:

- 1) 1 и 16 г/моль; 2) 2 и 8 г/моль;
3) 1 и 8 г/моль; 3) 2 и 32 г/моль.

3 Взаимодействие $\text{Al}(\text{OH})_3$ с соляной кислотой протекает по уравнению $\text{Al}(\text{OH})_3 + 2 \text{HCl} = \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ при этом эквивалентная масса $\text{Al}(\text{OH})_3$ равна:

- 1) 26 г/моль; 2) 39 г/моль;
3) 78 г/моль; 4) 27 г/моль.

4 При сжигании металла(II) массой 1,5 г требуется кислород объемом 0,69 дм³ (н.у.), молярная и эквивалентная масса металла равна:

- 1) 24,34 и 12,17 г/моль; 2) 12,17 и 12,17 г/моль;
3) 24,34 и 24,34 г/моль; 4) 20,17 и 24,34 г/моль.

5 При взаимодействии металла(III) массой 3,24 г с кислотой выделяется водород объемом 4,03 дм³ (н.у.). Эквивалентная и молярная масса металла будет равна:

- 1) 27 и 27 г/моль; 2) 9 и 9 г/моль;
3) 9 и 1 г/моль; 4) 9 и 27 г/моль.

6 Серная кислота массой 98 г реагирует с магнием массой 24 г, при этом эквивалентная масса серной кислоты равна:

- 1) 98,5 г/моль; 2) 46,0 г/моль;
3) 49,0 г/моль; 4) 48,0 г/моль.

7 Из хлорида металла массой 20,8 г. получается сульфат этого металла массой 23,3 г, эквивалентная масса металла равна:

- 1) 68,5 г/моль; 2) 35,5 г/моль;
3) 48,0 г/моль; 4) 98,0 г/моль.

8 Из нитрата металла массой 1,70 г получается иодид этого металла массой 2,35 г, эквивалентная масса металла равна

- 1) 62,0 г/моль; 2) 63,0 г/моль;
3) 127,0 г/моль; 4) 100,8 г/моль.

9 Металл массой 0,5 г вытесняет из кислоты водород объемом

184 см³ при 21 °С и давлении 101,3 кПа, при этом эквивалентная масса металла равна:

- 1) 5,6 г/моль; 2) 32,7 г/моль;
- 3) 8,0 г/моль; 4) 30,4 г/моль.

10 На нейтрализацию кислоты массой 2,45 г израсходован NaOH массой 2,00 г, эквивалентная масса кислоты равна:

- 1) 49 г/моль; 2) 40 г/моль;
- 3) 98 г/моль; 4) 56 г/моль.

Лабораторная работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА

Цель работы: привитие навыков по установлению истинных формул веществ с использованием экспериментальных данных.

Приборы и реактивы: техно-химические весы; эксикатор; щипцы тигельные; тигель № 2; баня песчаная или муфельная печь; ступка фарфоровая с пестиком; шпатель; кристаллогидраты сульфата меди(II); сульфата никеля(II); хлорида кобальта(II).

Опыт ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМУЛЫ КРИСТАЛЛОГИДРАТА

Фарфоровый тигель поставьте в муфельную печь или на песчаную баню и прокалите в течение 10 – 15 мин. После этого тигельными щипцами перенесите тигель для охлаждения до комнатной температуры в эксикатор и после охлаждения взвесьте (m_1). Кристаллогидрат измельчите в ступке до тонкого порошка и шпателем насыпьте в тигель до $\frac{1}{4}$ его объема.

Взвесьте тигель с кристаллогидратом (m_2). Поставьте тигель с кристаллогидратом в муфельную печь или на песчаную баню и нагрейте до полного обезвоживания (10 – 15 мин.). Что наблюдается? После изменения окраски соли прекратите прокаливание и поставьте тигель в эксикатор для охлаждения. Взвесьте тигель с солью после прокаливания (m_3). Операцию прокаливания, охлаждения и взвешивания повторите до тех пор, пока разница в массе не превысит 0,02 – 0,03 г.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

m_1, m_2, m_3 – масса тигля соответственно пустого, с кристаллогидратом, с безводной солью, г;

$m_2 - m_1 = m_4$ – масса кристаллогидрата, г;

$m_2 - m_3 = m_5$ – масса удаленной воды, г;

$m_3 - m_1 = m_6$ – масса безводной соли, г.

По полученным данным рассчитайте количество воды, приходящееся на 1 моль безводной соли и составьте формулу кристаллогидрата.

ТЕСТЫ

1 Чистое вещество (в отличие от смесей) – это ...

- 1) чугун; 2) питьевая сода; 3) воздух; 4) нефть.

2 Относительная молекулярная масса карбоната лития равна ...

- 1) 56; 2) 64; 3) 74; 4) 87.

3 Масса (г) порции гидроксида бария, в которой содержится $1,806 \cdot 10^{23}$ атомов водорода, равна ...

- 1) 17,1; 2) 25,6; 3) 51,3; 4) 102,6.

4 Число нейтронов в ядре изотопа ^{17}O равно ...

- 1) 3; 2) 7; 3) 9; 4) 14.

5 Сульфат меди(II) реагирует по отдельности в растворе с веществами ...

- 1) Fe, Na₂S, KOH; 2) Ag, K₂CO₃, BaCl₂;

- 3) Zn, HNO₃, CaCO₃; 4) Al, KCl, KOH.

6 Символ элемента торий – ...

1) Tc; 2) Te; 3) Th; 4) Ti.

7 Относительная молекулярная масса гидроксида калия равна ...

1) 56; 2) 64; 3) 74; 4) 87.

8 Количество вещества (моль), содержащееся в 37,6 г нитрата меди(II), равно ...

1) 0,20; 2) 0,30; 3) 3,35; 4) 5,00.

9 В уравнении реакции $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow$ кислая соль + коэффициент перед формулой кислоты равен

1) 2; 2) 3; 3) 1; 4) 6.

10 Формула высшего оксида элемента с электронной конфигурацией атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ – это

1) $\text{Э}_2\text{O}$; 2) $\text{Э}_2\text{O}_3$; 3) $\text{Э}_2\text{O}_5$; 4) $\text{Э}_2\text{O}_7$.

Лабораторная работа 4

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ СОЛИ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Цель работы: привитие навыков работы с ареометром, при приготовлении растворов заданной концентрации (ω , %). Использование экспериментальных данных для определения концентрации растворов.

Приборы и реактивы: техно-химические весы; цилиндр мерный вместимостью 50 см³; химический стакан вместимостью 100 см³; мерная колба вместимостью 50 см³; пипетка вместимостью 25 см³; набор ареометров; стеклянная палочка; сульфат натрия безводный; сульфат алюминия кристаллогидрат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; хлорид натрия.

Раствором называется гомогенная система, состоящая из двух и более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Бинарный раствор состоит из растворителя и растворенного вещества.

Количественно состав раствора характеризуется **концентрацией**. Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или в определенном объеме раствора или растворителя. В химической практике наиболее употребительны следующие способы выражения концентраций:

а) массовая доля растворенного вещества показывает число граммов (единиц массы) растворенного вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора (ω , %):

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%;$$

б) мольно-объемная концентрация, или молярность, показывает число молей (количество) растворенного вещества, содержащихся в 1 дм³ раствора (с или М, моль/дм³):

$$c = \frac{m_{\text{р.в}} \cdot 1000}{M_{\text{р.в}} V};$$

Раствор, содержащий в 1 дм³ 1 моль растворенного вещества, называют одномолярным и обозначают 1 М; 0,5 М – полумолярный (в 1 дм³ раствора 0,5 моль вещества); 0,1 М – децимолярный (в 1 дм³ раствора 0,1 моль вещества) и т.д.

В) ЭКВИВАЛЕНТНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ, ИЛИ НОРМАЛЬНОСТЬ, ПОКАЗЫВАЕТ ЧИСЛО ЭКВИВАЛЕНТОВ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА, СОДЕРЖАЩИХСЯ В 1 ДМ³ РАСТВОРА (С_э ИЛИ Н, МОЛЬ/ДМ³):

$$c_n = \frac{m_{p.v} \cdot 1000}{M_p V};$$

Однонормальный раствор (1 н.) – в 1 дм³ раствора содержится 1 эквивалент растворенного вещества, двухнормальный (2 н.) – 2 эквивалента вещества и т.д.

г) мольно-массовая концентрация, или моляльность, показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя (c_m , моль / 1000 г):

$$c_m = \frac{m_{p.v} \cdot 1000}{M_{p.v} m_{p-ля}};$$

Одномоляльный раствор (1 м) – в 1 кг растворителя находится 1 моль растворенного вещества и т.д.

д) титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 см³ раствора (T , г/см³):

$$T = m_{p.v} / V;$$

е) мольная доля (N), аналогично массовой доле, безразмерная величина, равная отношению числа молей растворенного вещества к общему числу молей растворенного вещества и растворителя:

$$N_{p.v} = n_{p.v} / (n_{p.v} + n_{p-ля}),$$

где $N_{p.v}$ – мольная доля растворенного вещества; $n_{p.v}$ – число молей растворенного вещества; $n_{p-ля}$ – число молей растворителя.

Если необходимо перейти от одного способа выражения концентрации к другому, то для этого пользуются формулами пересчета. Например: $c = 10 \rho p / M$. Эта формула перехода от массовой доли растворенного вещества с молярной концентрацией (c), где ρ – относительная плотность раствора, г/см³).

Опыт 1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ 10 % РАСТВОРА СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Рассчитайте навеску, необходимую для приготовления 50 г 10 % раствора сульфата натрия и объем воды, который потребуется для этого. Возьмите навеску данной соли на техномических весах. Перенесите ее в химический стакан и добавьте необходимый объем воды. Перемешайте раствор до полного растворения соли.

Полученный раствор перенесите в мерный цилиндр и измерьте ареометром плотность. По показаниям ареометра определите точную концентрацию раствора, используя табл. 5.

5 Плотность водных растворов некоторых солей

Массовая доля, %	Плотность раствора, г/см ³			Массовая доля, %	Плотность раствора, г/см ³		
	Na ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	NaCl		Na ₂ SO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	NaCl
5	1,044	1,050	1,034	10	1,091	1,105	1,071
6	1,053	1,061	1,041	11	1,101	1,117	1,078
7	1,063	1,072	1,049	12	1,111	1,129	1,086
8	1,072	1,083	1,056	13	1,121	1,140	1,093
9	1,082	1,094	1,063	14	1,131	1,152	1,101

Результаты занесите в табл. 6. Вычислите нормальную концентрацию раствора. Определите относительную ошибку опыта.

6 Расчетные и экспериментальные данные

Концен-	Масса рас-	Объем воды,	Масса Na ₂ SO	Плотность	КОНЦЕН-	Отно-
---------	------------	-------------	--------------------------	-----------	---------	-------

трация заданного раствора, ω , %	твора, m_2 , г	$V(H_2O)$, cm^3	4, m_1 , г	приготовленного раствора, ρ , г/ cm^3	ТРАЦИЯ ПРИГОТОВЛЕННОГО РАСТВОРА, ω , %	тельная ошибка, e , %

Опыт 2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ 0,15 М РАСТВОРА СУЛЬФАТА НАТРИЯ

Пипеткой отмерьте 25 cm^3 10 % раствора сульфата натрия, полученного в опыте 1, и перенесите в мерную колбу вместимостью 50 cm^3 . Доведите объем раствора до метки и перемешайте.

Перелейте раствор в мерный цилиндр и измерьте его плотность с помощью ареометра. Определите точную процентную концентрацию полученного раствора, рассчитайте его молярную концентрацию и определите относительную ошибку опыта.

Опыт 3 ПРИГОТОВЛЕНИЕ 1,5 Н. РАСТВОРА СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ ИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТА

Рассчитайте, сколько граммов кристаллической соли $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ требуется для приготовления 50 cm^3 1,5 н. раствора сульфата алюминия в расчете на безводную соль. Взвесьте рассчитанное количество кристаллогидрата на техно-химических весах. С помощью воронки перенесите навеску сульфата алюминия в мерную колбу вместимостью 50 cm^3 , смывая кристаллы соли дистиллированной водой. Налейте в колбу до половины дистиллированной воды и, перемешивайте раствор до полного растворения соли. Доведите водой уровень раствора до метки, последние капли добавляйте при помощи пипетки. Рассчитайте нормальную концентрацию соли. Это будет практическое значение нормальности раствора. Найдите относительную ошибку опыта, считая теоретическое значение нормальности раствора равное 1,5 моль/ dm^3 .

Опыт 4 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Получите у преподавателя задание на приготовление V cm^3 для раствора хлорида натрия заданной концентрации (ω , %). Рассчитайте массу соли и объем воды, необходимые для приготовления данного раствора используя данные табл. 5.

Взвесьте необходимую массу соли на техно-химических весах и перенесите соль в колбу. Отмерьте цилиндром рассчитанный объем воды и вылейте воду в колбу с солью. Перемешайте раствор и определите плотность приготовленного раствора ареометром. Для этого в цилиндр вместимостью 100 cm^3 налейте приготовленный раствор и погрузите в него сухой, чистый ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. Отметьте деление шкалы ареометра, совпадающие с нижним мениском. По найденной плотности определите концентрацию приготовленного раствора в массовых долях процента и результаты занесите в табл. 7.

7 Расчетные и экспериментальные данные

Концентрация заданного раствора	Масса раствора, m_2 , г	Объем воды, $V(H_2O)$, cm^3	Масса NaCl, m_1 , г	Плотность приготовленного раствора	КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРИГОТОВ	Относительная ошибка,

твора, ω , %				твора, ρ , г/см ³	ТОВ- ЛЕН- НОГО РАС- ТВО- РА, ω_1 , %	e , %

По экспериментальным данным (табл. 7) рассчитайте молярность, нормальность, титр и моляльность приготовленного раствора.

ТЕСТЫ

- Чистое вещество (в отличие от смесей) – это ...
1) известковая вода; 2) царская водка;
3) нержавеющая сталь; 4) медный купорос.
- После упаривания 5 дм³ 10 % раствора гидроксида калия (плотность 1,1 г/см³), масса раствора уменьшилась на 3 кг. Массовая доля гидроксида калия (ω , %) в растворе после упаривания равна ...
1) 6,5; 2) 18,3; 3) 22; 4) 29,5.
- При взаимодействии газа, полученного при действии избытка окислителя на раствор муравьиной кислоты массой 36,8 г с избытком раствора гидроксида бария получен осадок массой 39,4 г. Массовая доля (ω , %) муравьиной кислоты в исходном растворе равна ...
1) 25; 2) 30; 3) 35; 4) 20.
- Масса воды (г), в которой надо растворить 57,4 г ZnSO₄·7H₂O для приготовления 8 % раствора сульфата цинка(II) равна ...
1) 25,2; 2) 52,8; 3) 345,0; 4) 370,0.
- Масса (г) 20 % раствора нитрата калия, необходимая для приготовления 600 г 8 % раствора, равна ...
1) 78; 2) 240; 3) 680; 4) 900.
- Смешали 0,5 дм³ 7 % серной кислоты (плотность 1,046 г/см³) и 150 г 25 % этой же кислоты . Массовая доля (ω , %) серной кислоты в конечном растворе равна ...
1) 10; 2) 11; 3) 40; 4) 48.
- Масса (г) кристаллогидрата Cu(NO₃)₂·3H₂O, необходимая для приготовления 470 г 20 % раствора нитрата меди(II), равна ...
1) 73,0; 2) 121,0; 3) 182,5; 4) 605,0.
- Масса (г) 6 % раствора хлорида алюминия, в который следует добавить 30 г хлорида алюминия, чтобы получить 12 % раствор равна ...
1) 15; 2) 60; 3) 440; 4) 500.
- Количество сульфата калия (моль), необходимое для взаимодействия с хлоридом бария, содержащемся в 121,3 см³ 8 % раствора (плотностью 1,071 г/см³), равно ...
1) 0,03; 2) 0,05; 3) 0,06; 4) 0,08.
- Масса хлорида натрия (г), которую надо добавить к 200 г 8 % раствора хлорида натрия, чтобы приготовить 18 % раствор, равна ...
1) 12,1; 2) 19,0; 3) 24,4; 4) 100,0.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Цель работы: экспериментальное определение энтальпии растворения некоторых безводных солей, а также энтальпии реакции нейтрализации. Сравнение полученных данных со стандартными значениями этих величин. Привитие навыков расчета термодинамических величин.

Приборы и реактивы: весы техно-химические; цилиндр мерный вместимостью 100 см³; химические стаканы вместимостью 250 см³; термометр Бекмана; нитрат калия.

Растворы: соляной кислоты и гидроксида натрия – 1 М.

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

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

К основным терминам и понятиям термодинамики относятся:

система – это совокупность веществ, химических и физических факторов, находящихся во взаимодействии между собой и отделенных от окружающей среды реальной или мнимой границей;

фаза – часть системы однородная по химическим и физическим свойствам, отграниченная от других ее частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства меняются скачкообразно;

состояние системы – совокупность химических и физических свойств, характеризующая систему в целом;

теплота (Q) представляет собой как меру хаотического движения части данной системы, так и способ передачи энергии от одного тела к другому;

работа (A) – количественная мера энергии, связанная с перемещением масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил;

внутренняя энергия (U) – сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц системы между собой и их кинетической энергии;

энтальпия (H) – функция состояния системы, определяющая ее теплосодержание. Энтальпия системы складывается из внутренней энергии и работы данной системы

$$H = U + A.$$

В термодинамике существует несколько подходов к классификации систем:

а) по числу фаз:

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

б) по типу обмена энергией;

– система, которая обменивается с окружающей средой и теплотой и веществом, называется **открытой**;

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

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

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

где ΔU и ΔH – изменение внутренней энергии и энтальпии системы в ходе какого-либо процесса соответственно; Q – теплота процесса (реакции); ΔpV и $p\Delta V$ – работа против внешних сил при изохорном и изобарном процессе соответственно. При изобарных условиях изменение энтальпии в ходе химической реакции (ΔH) является величиной, противоположной тепловому эффекту. Химическое уравнение с указанием теплового эффекта (или энтальпии) процесса и агрегатного состояния веществ называется **тер-**

мохимическим уравнением. В термохимических уравнениях допускаются дробные коэффициенты.

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

$$\Delta H_{\text{х.р}} = \sum_i (v_i \Delta H_i^0)_{\text{прод}} - \sum_j (v_j \Delta H_j^0)_{\text{исх.в-в}},$$

где v_i и v_j – стехиометрические коэффициенты (i -го и j -го веществ соответственно); ΔH^0 – стандартная энтальпия образования вещества.

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

$$S = Q/T.$$

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

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

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

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

Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции:

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

Опыт 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА (ЭНТАЛЬПИИ) РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛОТЫ ЩЕЛОЧЬЮ

В стеклянный стакан налейте 25 см³ 1 М раствора соляной кислоты. Опустите в раствор термометр и измерьте температуру раствора (точность измерения зависит от шкалы термометра). В другой стакан налейте 25 см³ 1 М раствора щелочи и также измерьте его температуру. После выравнивания температур проведите реакцию нейтрализации, для чего к раствору кислоты осторожно прилейте раствор щелочи и, плавно помешивая смесь термометром, зафиксируйте максимальное изменение температуры смеси.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

- 1 Определите количество теплоты, выделившееся в реакции нейтрализации по уравнению

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

где m_1 и m_2 – массы растворов кислоты и щелочи соответственно (плотности растворов принять равными 1 г/см³), г; Δt – максимальное изменение температуры смеси, °С; c – удельная теплоемкость смеси принимается равной теплоемкости воды $c = 184$ Дж/(г·К).

- 2 Рассчитайте экспериментальную энтальпию (кДж/моль) реакции по формуле

$$\Delta H = Q \cdot 10^{-3} / V \cdot c,$$

где Q – количество теплоты, выделившееся в ходе реакции нейтрализации, Дж; V – объем раствора кислоты, дм³; c – молярная концентрация раствора, моль/дм³.

- 3 Составьте краткое ионное уравнение реакции нейтрализации и рассчитайте теоретическое значе-

ние энтальпии для этого процесса по следствию из закона Гесса.

4 Определите относительную ошибку опыта.

Опыт 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ В ВОДЕ

Налейте в стакан 100 см³ дистиллированной воды и измерьте ее температуру. Возьмите навеску нитрата калия массой примерно 1,5 г и поместите навеску соли в стакан с водой. Осторожно перемешивая термометром до полного растворения навески, зафиксируйте максимальное изменение температуры раствора.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

1 Рассчитайте тепловой эффект растворения соли в воде по уравнению:

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

где m_1 и m_2 – масса воды и соли, соответственно, г; Δt – максимальное изменение температуры при растворении, °С; c – удельная теплоемкость воды $c = 4,184$ Дж/(г·К); M – молярная масса нитрата калия, г/моль.

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

3 Оцените изменение энтропии, при растворении соли и сделайте соответствующие выводы.

ТЕСТЫ

1 Чему равна теплота образования $\text{N}_2\text{O}_{(г)}$, если термохимическое реакции $\text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{N}_{2(г)}$; $\Delta H^\circ = -557,5$ кДж

($\Delta H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль)

1) -164 кДж/моль; 2) $+82$ кДж/моль;

3) -82 кДж/моль; 4) $+164$ кДж/моль.

2 Чему равен тепловой эффект реакции

$2\text{Mg}_{(\text{кр})} + \text{CO}_{2(г)} + 2\text{MgO}_{(\text{кр})} + \text{C}_{(\text{графит})}$

($\Delta H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль; $\Delta H^\circ(\text{MgO}) = -601,8$ кДж/моль)

1) $-810,1$ кДж; 2) $+405$ кДж; 3) $+810$ кДж; 4) -405 кДж;

3 Чему равна ΔG° реакции (н.у.)

$\text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{кр})}$; $\Delta H^\circ = -175,97$ кДж

($S^\circ(\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{кр}}) = 95,81$ кДж/моль·К; $S^\circ(\text{NH}_3_{(г)}) = 192,66$ кДж/моль·К;

$S^\circ(\text{HCl}_{(г)}) = 186,79$ кДж/моль·К)

1) $+75,97$ кДж; 2) $-87,9$ кДж; 3) $+87,9$ кДж; 4) $-91,45$ кДж.

4 Чему равна ΔG° реакции (н.у.)

$\text{CO}_{2(г)} + 2\text{SO}_{2(г)} = \text{CS}_{2(г)} + 3\text{O}_{2(г)}$; $\Delta H^\circ = 1104$ кДж

($S^\circ(\text{CO}_2) = 213,66$ кДж/моль·К; $S^\circ(\text{SO}_2) = 248,07$ кДж/моль·К;

$S^\circ(\text{CS}_2) = 237,77$ кДж/моль·К; $S^\circ(\text{O}_2) = 205,04$ кДж/моль·К)

1) $-530,5$ кДж; 2) -1061 кДж; 3) $+530,5$ кДж; 4) $+1061$ кДж.

5 Чему равна ΔG° реакции (н.у.)

$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_{4(г)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; $\Delta H^\circ = -802,2$ кДж

($S^\circ(\text{CO}_2) = 213,66$ кДж/моль·К; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 188,72$ кДж/моль·К;

$S^\circ(\text{CH}_4) = 186,27$ кДж/моль·К; $S^\circ(\text{O}_2) = 205,04$ кДж/моль·К)

1) $-800,6$ кДж; 2) $-400,3$ кДж; 3) $+800,6$ кДж; 4) $+400,3$ кДж.

6 Чему равна энтальпия образования хлороводорода, если при взаимодействии 1 моль водорода и 1 моль хлора выделилось 184 кДж тепла?

- 1) –184 кДж/моль; 2) +92 кДж/моль;
3) –92 кДж/моль; 4) +184 кДж/моль.

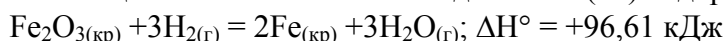
7 Чему равна энтальпия образования жидкой воды, если при взаимодействии 1 моль водорода и 0,5 моль кислорода выделилось 285,83 кДж тепла?

- 1) –285,83 кДж/моль; 2) +142,9 кДж/моль;
3) –142,9 кДж/моль; 4) +285,83 кДж/моль.

8 Чему равна энтальпия образования оксида азота(II), если при взаимодействии 1 моль азота и 1 моль кислорода поглотилось 182,52 кДж тепла?

- 1) –182,52 кДж/моль; 2) 91,26 кДж/моль;
3) –91,26 кДж/моль; 4) +182,52 кДж/моль.

9 Реакция восстановления оксида железа(III) водородом протекает по уравнению



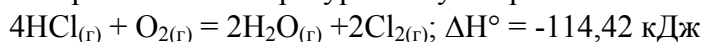
($S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр})) = 87,45 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 188,72 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$;

$S^\circ(\text{H}_2) = 130,52 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$; $S^\circ(\text{Fe}) = 27,15 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$)

При какой температуре начнется эта реакция?

- 1) 683 К; 2) 595,5 К; 3) 495,5 К; 4) 395,5 К.

10 При какой температуре наступит равновесие системы



($S^\circ(\text{Cl}_2) = 222,98 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 188,72 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$;

$S^\circ(\text{HCl}) = 186,79 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$; $S^\circ(\text{O}_2) = 205,04 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$)

- 1) 688,35 К; 2) 700 К; 3) 888,35 К; 4) 900 К.

Лабораторная работа 6

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И РАВНОВЕСИЕ

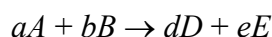
Цель работы: экспериментальное изучение влияния различных факторов на скорость химической реакции и смещение равновесия.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками; термометр; спиртовка; секундомер; бюретка вместимостью 25 см³; стакан вместимостью 50 см³; 250 см³; хлориды калия и железа(III); роданид калия.

Растворы: тиосульфата натрия – 1 н.; серной кислоты – 2 н. и 1 М; хлорида железа(III) – нас.; роданида калия – нас.; хромата калия – 1 М; гидроксида натрия – 2 М; крахмал.

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

Скорость химической реакции (v) – это изменение количества вещества за единицу времени в единице объема. Так, для реакции



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

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

где Δm_A и Δm_B – изменение массы реагирующих веществ A и B соответственно; $\Delta \tau$ – время протекания реакции; V – объем реакционной смеси.

Скорость обратной реакции будет определяться следующим образом

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

Поскольку скорость химической реакции величина всегда положительная, а с учетом того, что изменение отношения количества вещества к объему системы ($\Delta m/V$) есть изменение концентрации вещества (Δc), то средняя скорость реакции

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

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

$$\bar{v} = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Как видно из предыдущих уравнений, скорость химической реакции зависит от текущей концентрации реагирующих веществ. Аналитически эта зависимость выражается основным законом кинетики (законом действия масс), открытым в 1867 г. Гульдбергом и Вааге

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

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

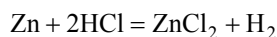
Частные порядки по веществам показывают, сколько молекул данного вещества принимает участие в элементарном акте взаимодействия. Под **элементарным актом реакции** понимают одну из ее стадий, которая обуславливает скорость всей реакции и приводит к образованию продуктов взаимодействия. Для простоты расчетов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

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

$$n = a + b.$$

Константа скорости реакции есть величина постоянная при данной температуре. Она показывает скорость реакции при концентрациях всех веществ равной 1 моль/дм³. Значение константы скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов.

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



кинетическое уравнение согласно закону действия масс будет выглядеть следующим образом

$$v_{\text{прямая}} = k[\text{HCl}]^2.$$

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

Правило Вант-Гоффа формулируется следующим образом: при изменении температуры реакции на каждые 10 градусов скорость реакции чаще всего изменяется в 2 – 4 раза и реже 5 – 7 раз. Математически это выражается следующим уравнением

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

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

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

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

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

Энергия активации (E_a) является одной из важнейших характеристик реакции и показывает количество энергии, которым должны обладать молекулы, вступающие в элементарный акт взаимодействия. Если реагирующие молекулы обладают запасом энергии меньшим, чем энергия активации, то они не смогут вступить во взаимодействие.

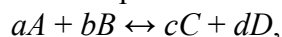
Энергия активации любого процесса складывается из энергозатрат на разрыв химических связей в реагирующих молекулах, энергии образования новых химических связей, теплоты сопутствующих процессов (сублимация, возгонка, испарение, конденсация и др.) и некоторых других факторов,

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

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

Катализ по агрегатному состоянию принято подразделять на гомогенный и гетерогенный. Если катализатор находится в той же фазе, что и реагирующие вещества, то катализ будет гомогенным. Если катализатор находится в другой фазе по сравнению с реагирующими веществами, то катализ будет гетерогенным.

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



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

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

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

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

Связь между равновесными концентрациями (или парциальными давлениями) веществ, участвующих в реакции, выражается уравнением (при $T = \text{const}$)

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

где K – константа равновесия.

Если $K > 1$ – реакция смещена в сторону образования продуктов реакции. Если $K = 1$ – количества веществ эквивалентно. Если $K < 1$ – реакция смещена в сторону образования исходных веществ.

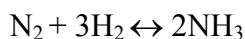
Константа равновесия реакции связана со стандартным изменением энергии Гиббса реакции следующим уравнением:

$$\Delta G^0_T = -RT \ln K_T,$$

где ΔG^0_T – энергия Гиббса реакции при постоянной температуре T , кДж; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; K – значение константы равновесия при постоянной температуре T .

Переход из одного равновесного состояния в другое называется смещением химического равновесия. Для его качественного определения используется принцип Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе происходит такое сме-

шение равновесия, которое ослабляет это воздействие. Например, при увеличении температуры системы равновесие процесса будет смещаться в сторону эндотермической реакции (идущей с поглощением теплоты), а при понижении – в сторону экзотермической (идущей с выделением теплоты). Если в реакции участвуют газы, то увеличение общего давления в системе смещает равновесие в сторону прямой реакции. Так для реакции



увеличение давления сместит равновесие вправо, так как при этом происходит уменьшение числа молекул (4 моля газа в левой части уравнения и 2 моля газа – в правой)

Опыт 1 ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ на скорость химической реакции

а) концентрации реагирующих веществ

Возьмите 3 сухие микропробирки. Внесите: в первую – 4, во вторую – 8, в третью – 12 капель раствора тиосульфата натрия. Для получения равных объемов во всех пробирках добавьте в первую – 8, во вторую – 4 капли дистиллированной воды. Таким образом, в пробирках получаются разные концентрации тиосульфата натрия. Условно обозначим их: с – первая пробирка, 2с – вторая пробирка, 3с – третья пробирка.

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



Аналогичные опыты проделайте со второй и третьей пробирками. Данные опыта занесите в табл. 8.

8 Экспериментальные данные

Но- мер опы- та	Чис- ло ка- пель р-ра $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Чис- ло ка- пель H_2O	Чис- ло ка- пель H_2SO_4	Об- щий объем р-ра (число ка- пель)	От- носи- тель- ная конце нтра- ция $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Вре- мя тече- ния реак- ции, τ , с	Усло- вная ско- рость реак- ции $\nu=1/\tau$ с^{-1}
1	4	8	1	13	с
2	8	4	1	13	2с
3	12	–	1	13	3с

Рассчитайте условные скорости реакции во всех трех случаях. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ $\nu = f(c)$. Сделайте выводы.

б) температуры

ПРОДЕЛАЙТЕ ТАКИЕ ЖЕ ОПЫТЫ КАК И В ОП.1А, ПОВЫШАЯ ТЕМПЕРАТУРУ ВОДЫ В СТАКАНЕ КАЖДЫЙ РАЗ НА 10 ГРАД. ПОЛУЧЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ЗАНЕСИТЕ В ТАБЛ. 9.

9 Экспериментальные данные

Номер опыта	Температура опыта, T , °С	Время появления опалесценции, τ , с	Относительная скорость реак- ции, $\nu= 1/\tau$, с^{-1}
1	t_1		
2	$t_1 + 10$		

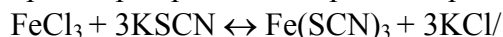
3	$t_1 + 20$		
---	------------	--	--

На основании данных табл. 9 сделайте вывод о влиянии температуры на скорость химической реакции, вычислите температурный коэффициент Вант-Гоффа (γ) по формуле

$$\gamma = v_{t_2} / v_{t_1}.$$

Опыт 2 ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ реагирующих веществ на смещение ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Возьмите четыре пробирки. В одну из них налейте приблизительно одну треть пробирки раствора хлорида железа(III) и добавьте равный объем раствора роданида калия. Раствор перемешайте. Получите равномерно окрашенный в красноватый цвет исходный раствор роданида железа(III). Разлейте полученный раствор приблизительно поровну по всем четырем пробиркам, одну пробирку сохраните в качестве контрольной для сравнения. В растворе протекает обратимая реакция



Роданид железа(III) придает раствору красную окраску, по изменению интенсивности окраски раствора можно судить о направлении смещения химического равновесия при изменении концентрации какого-либо из веществ.

Во вторую пробирку добавьте микрошпатель кристаллик FeCl_3 , в третью – кристаллик KSCN , в четвертую – несколько кристалликов KCl . Отметьте изменение интенсивности окраски в каждом случае, сравнивая с раствором в контрольной пробирке. Заполните табл. 10.

10 Экспериментальные данные

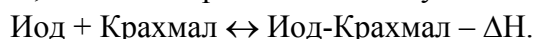
Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия
1	Контроль		
2	FeCl_3		
3	KSCN		
4	KCl		

Напишите выражение константы равновесия данного обратимого процесса. Объясните смещение равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ, применив принцип Ле Шателье.

Опыт 3 ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Налейте приблизительно $\frac{1}{2}$ пробирки раствора крахмала, добавьте две капли раствора иода. Наблюдайте появление синей окраски. После перемешивания отлейте половину раствора в другую пробирку. Нагрейте одну из них в пламени горелки, не доводя до кипения. Наблюдайте изменение окраски раствора. Затем охладите эту же пробирку. Снова наблюдается появление синей окраски.

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



Объясните изменение окраски и смещение равновесия при нагревании, охлаждении, исходя из принципа Ле Шателье.

ТЕСТЫ

- 1 Равновесие реакции $2\text{ZnS}_{(кр)} + 3\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{ZnO}_{(кр)} + 2\text{SO}_{2(г)} + Q$ сместится влево при ...

- 1) увеличении концентрации кислорода;
- 2) дополнительном введении ZnO;
- 3) понижении температуры;
- 4) понижении давления.

2 Для увеличения скорости реакции в 81 раз (температурный коэффициент равен 3), температуру газообразной смеси следует повысить на ...

- 1) 20 °C; 2) 30 °C; 3) 40 °C; 4) 50 °C.

3 Равновесие реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{CaO}_{(\text{кр})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{кр})} + Q$ сместится влево при ...

- 1) повышении давления;
- 2) дополнительном введении CaCO_3 ;
- 3) повышении концентрации CO_2 ;
- 4) повышении температуры.

4 При повышении концентрации оксида углерода(II) в 2 раза скорость реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{COCl}_{2(\text{г})}$ увеличится ...

- 1) в 2 раза; 2) в 4 раза; 3) в 6 раз; 4) в 8 раз.

5. При повышении давления в 5 раз скорость реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ возрастет ...

- 1) в 5 раз; 2) в 10 раз; 3) в 25 раз; 4) в 125 раз.

6 Реакция, для которой повышение давления вызовет смещение равновесия вправо – это

- 1) $2\text{NF}_{3(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 6\text{HF}_{(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})}$;
- 2) $\text{CH}_{4(\text{г})} + 4\text{S}_{(\text{кр})} \leftrightarrow \text{CS}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$;
- 3) $2\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2(\text{NO})\text{Cl}_{(\text{г})}$;
- 4) $2\text{O}_{3(\text{г})} \leftrightarrow 3\text{O}_{2(\text{г})}$.

7 При понижении давления в 3 раза скорость реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{CS}_{2(\text{г})} + 4\text{O}_{2(\text{г})}$ уменьшится

- 1) в 3 раза; 2) в 6 раз; 3) в 9 раз; 4) в 27 раз.

8 Скорость реакции $\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{графит})} \rightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})}$ при повышении давления в 4 раза возрастет

- 1) в 4 раза; 2) в 8 раз; 3) в 16 раз; 4) в 32 раз.

9 Набор реакций, в которых увеличение объема системы не вызовет смещения равновесия, – это ...

- | | |
|--|---|
| 1) $2\text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{г})}$; | 2) $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$; |
| $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ | $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$ |
| 3) $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$; | 4) $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$. |
| $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{г})}$ | $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})}$. |

10 Реакция, химическое равновесие которой сместится в сторону образования исходных веществ как при понижении температуры, так и повышении давления:

- 1) $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})} - Q$;
- 2) $2\text{SO}_3(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) - Q$;
- 3) $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + Q$;
- 4) $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{г}) + Q$.

Лабораторная работа 7

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

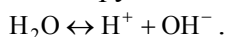
Цель работы: экспериментальное определение pH растворов с помощью индикаторов и pH-метра.

Приборы и реактивы: иономер (pH-метр); колбы мерные вместимостью 50 см³; стаканчики вместимостью 50 см³; пипетки мерные вместимостью 5 см³; штатив с пробирками; сульфаты алюминия и калия; карбонаты аммония и натрия; сульфит натрия; универсальная ин-

дикаторная бумага.

Растворы: соляной кислоты – 2 М и 0,1 М; сульфата алюминия, ацетата аммония – 0,1 М; уксусной кислоты – 1 М; гидроксида натрия – 0,05 М; 0,1 М и 2 М; ацетата натрия – 0,5 М; карбоната натрия – 0,5 н.; лакмуса; метилоранжа; метилового красного; фенолфталеина.

Вода является слабым электролитом, диссоциирующим по уравнению



Для воды, а также для водных растворов любых электролитов произведение активных равновесных концентраций водородных и гидроксильных ионов – величина постоянная при данной температуре. Она называется **ионным произведением воды** и при 22 °С составляет

$$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Следовательно, для чистой воды можно записать

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

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

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

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

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

В нейтральной среде: $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; рН = 7.

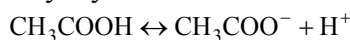
В кислой среде: $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; рН < 7.

В щелочной среде: $[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³; рН > 7.

Для определения кислотности или щелочности среды используют индикаторы – вещества, которые меняют свою окраску в зависимости от рН среды. Это изменение происходит в определенном интервале рН, например, у метилового оранжевого (или кратко – метилоранжа) окраска от желтой до красной изменяется в интервале рН 4,4 – 3,1. При помощи индикаторов возможно определение рН раствора.

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

Например, для процесса диссоциации уксусной кислоты



выражение константы кислотности примет вид:

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

откуда следует $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c}$.

Уравнение разбавления Оствальда устанавливает зависимость между концентрацией, степенью диссоциации и константой диссоциации слабого электролита

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

где c – молярная концентрация слабого электролита.

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

$$K_a = c\alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{K_a/c}.$$

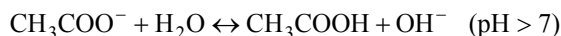
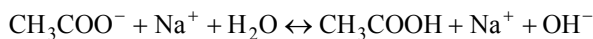
При растворении многих солей в воде образующиеся при диссоциации ионы способны вступать во взаимодействие с молекулами воды. При этом происходит смещение равновесия диссоциации воды,

связывание ионов H^+ или OH^- , в результате чего изменяется pH раствора.

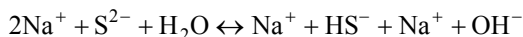
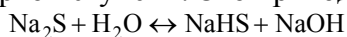
В общем случае, процесс обмена ионами между водой и растворенными в ней солями называется **гидролизом**. По отношению к воде соли делятся на несколько типов:

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

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



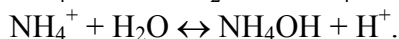
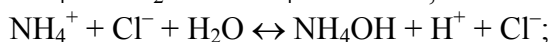
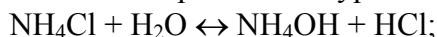
Соли, образованные слабой многоосновной кислотой, гидролизуются ступенчато. Гидролиз протекает в значительно большей мере по первой ступени. Это приводит к образованию кислых солей



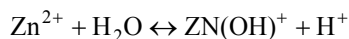
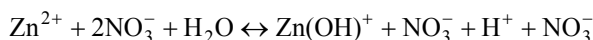
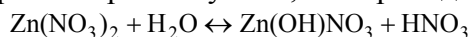
Растворы этих солей имеют щелочную реакцию среды.

2 Гидролиз солей, образованных **слабым основанием и сильной кислотой** (например: NH_4Cl , CuSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3).

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



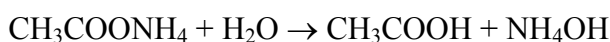
Соли, образованные слабым, многокислотным основанием, гидролизуются ступенчато. Процесс гидролиза протекает в большей мере по первой ступени, что приводит к образованию основных солей



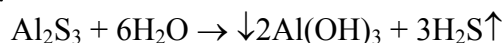
Растворы таких солей имеют кислую реакцию среды.

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

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



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



поэтому не могут быть получены водные растворы таких солей, как $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, Cr_2S_3 , Fe_2S_3 и другие (см. таблицу растворимости).

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

4 Соли, образованные **сильным основанием и сильной кислотой** (например: NaCl , K_2SO_4 , KNO_3 и др.), гидролизу не подвергаются, так как при их растворении взаимодействия ионов этих солей с водой не происходит. Поэтому в растворах этих солей $\text{pH} = 7$, т.е. реакция среды остается нейтральной.

Опыт 1 ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

В три пробирки налейте по $1,5 - 2 \text{ см}^3$ (половина микропробирки) дистиллированной воды и добавьте по 2 капли лакмуса. В одну пробирку добавьте 2 капли 2 М HCl , в другую 2 капли 2 М NaOH . Наблюдайте окраску лакмуса в нейтральной, кислой и щелочной средах. После выполнения опыта растворы вылейте, посуду тщательно вымойте. Повторите опыт с использованием индикаторов фенолфталеина и метилоранжа. Окраску индикаторов запишите в табл. 11.

Индикатор	Среда		
	кислая	нейтральная	щелочная
Лакмус			
Фенолфталеин			
Метилоранж			

Опыт 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В мерной колбе вместимостью 50 см³ приготовьте 0,1 М раствор из 1 М уксусной кислоты. Для этого пипеткой отберите 5 см³ 1 М раствора уксусной кислоты вылейте в мерную колбу и долейте до метки дистиллированной воды. Вычислите степень диссоциации 0,1 М раствора кислоты по формуле

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

где α – степень диссоциации; K_a – константа кислотности, для уксусной кислоты $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$; c – молярная концентрация кислоты (0,1 моль/дм³).

Затем, используя значение α , вычислите концентрацию ионов водорода $[H^+]$ по формуле

$$[H^+] = \alpha c b,$$

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

Приготовленный раствор перелейте в стаканчик вместимостью 50 см³ и измерьте величину pH на приборе. Сравните измеренную величину pH и теоретически вычисленное значение. Вычислите относительную ошибку опыта.

Опыт 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА NaOH

Приготовьте 50 см³ 0,005 М раствора из 0,05 М NaOH. Для этого пипеткой отберите 5 см³ 0,05 М NaOH, вылейте в мерную колбу вместимостью 50 см³ и долейте до метки дистиллированной воды.

Вычислите активную концентрацию ионов OH^- (a_{OH^-}) в растворе по формуле

$$a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} c_{NaOH},$$

где γ – коэффициент активности иона.

Рассчитайте активную концентрацию ионов водорода, а затем – теоретическое значение pH раствора. Измерьте значение водородного показателя приготовленного раствора на pH-метре. Вычислите относительную ошибку опыта.

Опыт 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКРАСКИ НЕКОТОРЫХ ИНДИКАТОРОВ в различных средах

В четыре пронумерованных пробирки внесите по 3 – 4 см³ 0,1 М раствора соляной кислоты. В другие пробирки с теми же номерами внесите такие же объемы 0,1 М раствора гидроксида натрия. Разместите пробирки в штативе в порядке убывания номеров так, чтобы за пробиркой с кислотой стояла пробирка с тем же номером со щелочью. Добавьте по 3 – 4 капли метилового оранжевого, метилового красного, фенолфталеина и по 8 – 10 капель лакмуса в пробирки 1, 2, 3 и 4 соответственно.

ЗАПИСЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТА И РАСЧЕТЫ

ВЫЧИСЛИТЕ ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH) В ИССЛЕДУЕМЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТЫ И ЩЕЛОЧИ. ОТМЕТЬТЕ ОКРАСКУ ИНДИКАТОРОВ ПРИ ВЫЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH И ЗАПИШИТЕ В ЛАБОРАТОРНЫЙ ЖУРНАЛ ПО СХЕМЕ (ТАБЛ. 12), ПРЕДЛОЖЕННОЙ ДЛЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО, ИСПОЛЬЗУЯ ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ (ТАБЛ. 13).

12 ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ PH

№	ИНДИКАТОР	ОКРАСКА ПРИ PH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	МЕТИЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ	КРА СНА Я													ЖЕЛТАЯ
2	МЕТИЛОВЫЙ КРАСНЫЙ														
3	ФЕНОЛФТАЛЕ- ИН														
4	ЛАКМУС														

13 ИНТЕРВАЛЫ PH ИЗМЕНЕНИЯ ОКРАСКИ ИНДИКАТОРОВ

ИНДИКАТОР	ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ОКРАСКИ, PH	ИНДИКАТОР	ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ОКРАСКИ, PH
МЕТИЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ	3,1 – 4,4	ЛАКМУС	5,0 – 8,0
МЕТИЛОВЫЙ КРАСНЫЙ	4,4 – 6,2	ФЕНОЛФТ АЛЕИН	8,2 – 10,0

ОПЫТ 5 Реакция среды в растворах различных солей

В ПЯТЬ ПРОБИРОК НАЛЕЙТЕ ПО 2–3 СМ³ НЕЙТРАЛЬНОГО РАСТВОРА ЛАКМУСА. ПЕРВУЮ ПРОБИРКУ ОСТАВЬТЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ, А В ОСТАЛЬНЫЕ ВНЕСИТЕ НЕКОЛЬКО КРИСТАЛЛИКОВ СОЛЕЙ: ВО ВТОРУЮ – СУЛЬФАТА КАЛИЯ; В ТРЕТЬЮ – КАРБОНАТА НАТРИЯ; В ЧЕТВЕРТУЮ – КАРБОНАТА АММОНИЯ; В ПЯТУЮ – СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ. ПЕРЕМЕШАЙТЕ РАСТВОРЫ И СРАВНИТЕ ИХ ОКРАСКУ С ОКРАСКОЙ РАСТВОРА ЛАКМУСА В ПЕРВОЙ ПРОБИРКЕ НА ФОНЕ БЕЛОЙ БУМАГИ. ПО ИЗМЕНЕНИЮ ОКРАСКИ ЛАКМУСА ОПРЕДЕЛИТЕ КАКИЕ ИЗ СОЛЕЙ ПОДВЕРГАЮТСЯ ГИДРОЛИЗУ И КАКОВА РЕАКЦИЯ СРЕДЫ В РАСТВОРЕ КАЖДОЙ СОЛИ. НАПИШИТЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ.

ОПЫТ 6 Образование кислых солей при гидролизе

НАЛЕЙТЕ В ПРОБИРКУ ПРИБЛИЗИТЕЛЬНО ¼ ЕЕ ОБЪЕМА ВОДЫ И ВНЕСИТЕ НЕКОЛЬКО КРИСТАЛЛИКОВ СУЛЬФИТА НАТРИЯ. РАЗМЕШАЙТЕ СТЕКЛЯННОЙ ПАЛОЧКОЙ И НАНЕСИТЕ 2 КАПЛИ ПОЛУЧЕННОГО РАСТВОРА НА ИНДИКАТОРНУЮ БУМАГУ. ОПРЕДЕЛИТЕ PH РАСТВОРА. ПО ОТСУТСТВИЮ ЗАПАХА СЕРНИСТОГО ГАЗА УБЕДИТЕСЬ В НЕПОЛНОМ ГИДРОЛИЗЕ СОЛИ. НАПИШИТЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ИОННОЕ УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА СУЛЬФИТА НАТРИЯ.

ОПЫТ 7 Реакции полного (необратимого) гидролиза

К 1–2 СМ³ РАСТВОРА СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ ДОБАВЬТЕ ТАКОЙ ЖЕ ОБЪЕМ РАСТВОРА КАРБОНАТА НАТРИЯ. ОТМЕЬТЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ПУЗЫРЬКОВ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКА ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ. НАПИШИТЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ИОННОЕ УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛНОГО (НЕОБРАТИМОГО) ГИДРОЛИЗА.

ОПЫТ 8 Влияние температуры на гидролиз

В 3 ПРОБИРКИ ВНЕСИТЕ ПО 1–2 СМ³ РАСТВОРА АЦЕТАТА НАТРИЯ, ПРИБАВЬТЕ ДВЕ КАПЛИ ФЕНОЛФТАЛЕИНА. ПЕРВУЮ ПРОБИРКУ ОСТАВЬТЕ ДЛЯ КОНТРОЛЯ, ВТОРУЮ НАГРЕЙТЕ НА ВОДЯНОЙ БАНЕ, ТРЕТЬЮ – ПОСТАВЬТЕ В СТАКАН С ХОЛОДНОЙ ВОДОЙ. СРАВНИТЕ ОКРАСКИ ВО ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ ПРОБИРКАХ С ОКРАСКОЙ РАСТВОРА В ПЕРВОЙ ПРОБИРКЕ НА ФОНЕ БЕЛОЙ БУМАГИ. ПО ИЗМЕНЕНИЮ ОКРАСКИ ФЕНОЛФТАЛЕИНА ОБЪЯСНИТЕ ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГИДРОЛИЗ. НАПИШИТЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ И ИОННОЕ УРАВНЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА АЦЕТАТА НАТРИЯ.

ТЕСТЫ

- 1 Кислотность растворов солей увеличивается в ряду ...
1) KCl, Na₂CO₃; 2) CaCl₂, FeCl₃;
3) CuSO₄, Na₂SO₄; 4) NaCl, KBr.
- 2 Щелочность среды в растворах солей увеличивается в ряду ...
1) K₃PO₄, KCl; 2) Sr(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂;
3) RbCl, CuCl₂; 4) K₂HPO₄, K₃PO₄.
- 3 Лакмус изменяет окраску от красной в растворе первой соли к фиолетовой в растворе второй соли для набора ...
1) ZnSO₄, K₃PO₄; 2) AlCl₃, KCl;
3) K₂S, K₂SO₄; 4) NaNO₃, NaCl.
- 4 Лакмус изменяет окраску от синей в растворе первой соли к красной в растворе второй соли для набора ...
1) ZnCl₂, BaCl₂; 2) Na₂S, K₂SO₄;
3) K₂SiO₃, KHSO₄; 4) Na₂CO₃, Na₂SO₄.
- 5 Сероводород получают при взаимодействии веществ ...
1) Al₂S₃ и H₂O; 2) FeS и HNO₃(РАЗБ);
3) K₂S и H₂SO₄(КОНЦ); 4) CaS и H₂O.
- 6 Лакмус изменяет окраску от красной в растворе первой соли к синей в растворе второй соли для набора ...
1) AlCl₃, K₃PO₄; 2) Na₂S, Na₂CO₃;
3) Na₂SiO₃, NaCl; 4) RbNO₃, K₂S.
- 7 Среда раствора хлорида железа(III) – ...
1) щелочная; 2) кислотная; 3) слабощелочная; 4) нейтральная.
- 8 Среда раствора сульфата алюминия ...
1) слабощелочная; 2) нейтральная; 3) щелочная; 4) кислотная.
- 9 Сумма коэффициентов в кратком ионном уравнении реакции взаимодействия растворов карбоната калия и хлорида хрома(III) ...
1) 8; 2) 10; 3) 12; 4) 13.
- 10 Концентрация водного раствора гидроксида калия составляет 1 моль/дм³. При условии 100 % диссоциации КОН значение рН этого раствора равно ...
1) 1; 2) 10; 3) 12; 4) 14.

Цель работы: изучение ряда обменных реакций в результате которых происходит образование малорастворимых веществ, слабых кислот и оснований и газообразных продуктов реакции.

Приборы и реактивы: штатив с микропробирками.

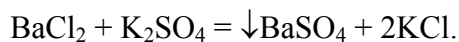
Растворы: соляной кислоты – 2 н. и 1 н.; серной кислоты – 2 н., 4 н. и 1:1; уксусной кислоты – 2 н. и 1 н.; гидроксида натрия – 2 н. и 4 н.; хлорида бария – 0,5 н.; силиката натрия – 0,5 н.; ацетата натрия – 2 н.; хлорида аммония – 0,5 н.; карбоната натрия – 0,5 н.; хлорида железа(III) – 0,5 н.; хлорида кальция – 0,5 н.

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

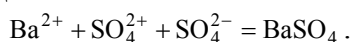
- 1) малорастворимого соединения, выпадающего в осадок, например BaSO_4 ;
- 2) слабодиссоциированного соединения (CH_3COOH , NH_4OH , H_2S и др.) или устойчивой комплексной частицы ($[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и др.);
- 3) газа (CO_2 , H_2S , NH_3 и др.).

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

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



Ионная форма уравнения имеет вид:



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

Ионная форма уравнения имеет вид:



Опыт 1 ОБРАЗОВАНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

В три пробирки налейте по 3 капли следующих растворов: в первую – хлорида железа(III), во вторую – силиката натрия, в третью – 2 н. раствора серной кислоты. Добавьте в них по 3 капли растворов: в первую 2 н. раствора гидроксида натрия, во вторую – соляной кислоты, в третью – хлорида бария. Наблюдайте выпадение осадков во всех трех пробирках. Напишите в молекулярном и ионном виде уравнения протекающих реакций.

Опыт 2 ОБРАЗОВАНИЕ СЛАБЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

В 2 пробирки налейте по 7 капель: в первую – раствора ацетата натрия, во вторую – хлорида аммония. Добавьте в первую пробирку несколько капель серной кислоты (1:1), содержимое перемешайте стеклянной палочкой и слегка нагрейте. Определите по запаху, что реакция протекает в сторону образования слабой уксусной кислоты. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций.

Во вторую пробирку добавьте несколько капель раствора щелочи, содержимое подогрейте. Определите по запаху выделение аммиака. Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции, протекающей в сторону образования слабого основания – гидроксида аммония, который при нагревании разлагается на аммиак и воду.

Опыт 3 РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

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

Напишите молекулярное и ионное уравнения реакции нейтрализации щелочи с соляной и уксусной кислотами. Почему равновесие ионного процесса смещается в сторону образования воды при наличии в левой части малодиссоциированных молекул уксусной кислоты?

Опыт 4 ОБРАЗОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

Налейте в 2 пробирки по 6 капель раствора карбоната натрия. Для проверки наличия в растворе ионов CO_3^{2-} в одну из пробирок добавьте несколько капель хлорида кальция. Какое вещество выпало в осадок? Напишите уравнение реакции.

Во вторую пробирку добавьте несколько капель серной кислоты (1:1) и наблюдайте выделение газа. Пробирку слегка подогрейте. После окончания выделения газа в данную пробирку добавьте несколько капель раствора хлорида кальция. Почему в данном случае не выпадает осадок CaCO_3 ? Напишите уравнение реакции взаимодействия соли с серной кислотой.

ТЕСТЫ

1 Одновременно могут находиться в растворе все ионы ...

- 1) Na^+ , Ba^{2+} , NO_3^- , OH^- ; 2) H^+ , Fe^{2+} , Cl^- , OH^- ;
3) Ba^{2+} , Na^+ , CO_3^{2-} , Cl^- ; 4) H_3O^+ , NH_4^+ , HSO_4^- , SiO_3^{2-} .

2 Составьте краткое ионное уравнение реакции взаимодействия между гидроксидом хрома(III) и избытком хлороводородной кислоты, в ответе укажите сумму коэффициентов

- 1) 4; 2) 6; 3) 8; 4) 10.

3 Соляная кислота, взятая в избытке, реагирует с 73,5 г бертолетовой соли. Образуется газ объемом (дм^3 , н.у.) ...

- 1) 13,44; 2) 20,16; 3) 40,32; 4) 467,20.

4 Составьте краткое ионное уравнение реакции взаимодействия между сульфидом марганца(II) и избытком хлороводородной кислоты, в ответе укажите сумму коэффициентов.

- 1) 4; 2) 5; 3) 8; 4) 10.

5 Прокаливанием смеси 13,2 г нитрита кальция и 13,2 г сульфата аммония получен азот объемом (дм^3 , н.у.) ...

- 1) 22,4; 2) 4,48; 3) 2,24; 4) 1,12.

6 Составьте краткое ионное уравнение реакции взаимодействия между карбонатом натрия и избытком азотной кислоты, в ответе укажите сумму коэффициентов

- 1) 4; 2) 5; 3) 8; 4) 10.

7 Одновременно не могут находиться в растворе все ионы ...

- 1) Ba^{2+} , Li^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ; 2) Ca^{2+} , Zn^{2+} , NO_3^- , Cl^- ;
3) Fe^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- ; 4) K^+ , Mn^{2+} , Br^- , CH_3COO^- .

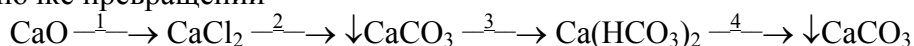
8 Количество сульфата калия (моль), необходимое для взаимодействия с хлоридом бария, содержащимся в 121,3 см^3 8 % раствора (плотность 1,071 г/см^3), равно ...

- 1) 0,03; 2) 0,05; 3) 0,06; 4) 0,08.

9 Уравнению реакции $2\text{AgNO}_3 + \text{CaCl}_2 = \downarrow 2\text{AgCl} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ соответствует сокращенное ионное уравнение

- 1) $\text{AgNO}_3 + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl} + \text{NO}_3^-$;
2) $2\text{Ag}^+ + \text{CaCl}_2 = \downarrow 2\text{AgCl} + \text{Ca}^{2+}$;
3) $2\text{NO}_3^- + \text{Ca}^{2+} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
4) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl}$.

10 В цепочке превращений



требуется пропускание углекислого газа на этапе ... (в ответе укажите номер этапа)

1) 4; 2) 3; 3) 2; 4) 1.

Лабораторная работа 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Цель работы: теоретическое обоснование выбора метода количественного определения различных объектов окружающей среды, привитие навыков работы с аналитическими весами, приготовления и стандартизации растворов. Использование полученных экспериментальных данных для анализов.

Приборы и реактивы: весы технические и аналитические; ареометр; штатив; бюкс; бюретка вместимостью 25 см³; мерные цилиндры вместимостью 25, 50 и 100 см³; колба для титрования вместимостью 250 см³; мерная колба вместимостью 100 см³; пипетка вместимостью 10 см³; воронка; тетраборат натрия (бура).

Растворы: соляной кислоты – 0,1 н.; гидроксида натрия – 0,1 и 0,2 н.; метилового оранжевого.

Основным уравнением процесса нейтрализации является взаимодействие Н⁺- ионов с ионами ОН⁻, сопровождающееся образованием слабого электролита Н₂О



Методы нейтрализации позволяют количественно определять кислоты, гидроксиды и другие вещества, реагирующие в стехиометрических соотношениях с кислотами и гидроксидами, а также смеси кислот и гидроксидов.

Процесс нейтрализации можно представить графически в виде кривой титрования, изображающей изменение рН титруемого раствора по мере добавления к нему стандартного раствора кислоты или щелочи. На основании кривых титрования проводят выбор индикатора, что является самым важным в методе нейтрализации.

Момент эквивалентности устанавливают индикаторным методом по изменению окраски индикатора, 1 – 2 капли которого добавляют в титруемый раствор или рН-метрически.

Резкое изменение рН вблизи точки эквивалентности называется **скачком титрования**.

Индикаторы – это сложные органические кислоты или гидроксиды, при диссоциации которых происходит изменение структуры их молекул, т.е. появление или исчезновение хромофорных групп.

Область значений рН, в которой индикатор изменяет свою окраску, называется **интервалом перехода индикатора**. Его можно рассчитать по формуле

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{инд.}} \pm 1.$$

Вместо интервала перехода окраски индикатора пользуются также показателем титрования индикатора (рТ). рТ – это оптимальное значение рН титруемого раствора, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора, свидетельствующее об окончании титрования. Значения величины рТ приблизительно совпадают со значениями величин рK_{инд.}

ПРИ ВЫБОРЕ ИНДИКАТОРА СЛЕДУЕТ РУКОВОДСТВОВАТЬСЯ СЛЕДУЮЩИМИ ПРАВИЛАМИ:

1) интервал перехода индикатора должен совпадать со скачком титрования или хотя бы частично касаться точки эквивалентности;

2) индикатора следует добавлять мало, так как, являясь протолитом, он может взаимодействовать с определяемым веществом или титрантом;

3) практически всегда имеет место ошибка, связанная с несовпадением точки эквивалентности с конечной точкой титрования;

4) индикаторная ошибка титрования должна быть незначительной;

5) чем меньше скачок титрования, тем труднее выбрать индикатор.

Опыт 1 ВЗВЕШИВАНИЕ БЮКСА

а) на технических односташечных весах

За последнее время в лабораториях аналитической химии для взвешивания с точностью от 0,10 до 0,01 г применяют односташечные весы. Взвешивание на таких весах занимает очень мало времени. Взвешиваемый предмет помещают на чашку весов и его масса указывается на табло.

б) на демпферных весах

Наиболее широкое распространение получили демпферные весы АДВ – 200, предназначенные для точных и быстрых взвешиваний в научно-исследовательских и заводских лабораториях. Для ускорения взвешивания весы снабжены демпферами и специальным устройством для механического накладывания и снятия мелких разновесов (от 10 до 990 мг) без открывания дверцы. Кроме того, для удобства ведения отсчета, весы снабжены оптическим приспособлением со световым экраном (вейтографом), на котором видно увеличение изображения микрошкалы. Отсчет проводится по рискам на экране.

Разновесы достоинством меньше 1 г навешиваются посредством рычагов. Опускание и подъем разновесов осуществляется поворотом двух вращающихся дисков (внешнего и внутреннего), укрепленных на правой стороне футляра весов. На дисках нанесены деления, указывающие массы помещенных на планку весов разновесов. При повороте внешнего диска против стрелки – указателя останавливается цифры, показывающие массу разновесов достоинством от 100 до 1000 мг; при повороте внутреннего диска – от 10 до 100 мг. Например, если против стрелки – указателя на внешнем диске стоит цифра 5 (500 мг), а на внутреннем 80 то это значит, что на планку весов помещено $500 + 80 = 580$ мг. Миллиграммы (масса меньше 10 мг) и десятые доли миллиграмма на демпферных весах отсчитывают по освещенной микрошкале. При взвешивании освещение микрошкалы включается автоматически от сети через трансформатор.

ПРАВИЛА ОБРАЩЕНИЯ С АНАЛИТИЧЕСКИМИ ВЕСАМИ

1. Приступая к взвешиванию, следует проверить наличие всех разновесов. Все разновесы должны быть расположены в футляре в строгом порядке.
2. Все движения должны быть плавными, без толчков. Прежде всего следует определить нулевую точку.
3. Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а разновесы на правую (центр чашки).
4. Накладывать и снимать взвешиваемый предмет и разновесы необходимо с арретированных весов.
5. Вращать ручку арретира следует плавно, без резких движений.
6. Разновесы берут только пинцетом.
7. Каждый анализ должен быть проведен с использованием одних весов и разновесов.
8. После взвешивания и записи массы предмета в журнал необходимо убрать разновесы в футляр.

Опыт 2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ 0,1 н. РАСТВОРА БУРЫ

Веществом, наиболее удобным для установления нормальной концентрации HCl, является тетраборат натрия (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Масса буры (m), необходимая для приготовления определенного

0,1 н. раствора рассчитывается по формуле

$$m = nVM_3/1000, \quad (9.1)$$

где M_3 – эквивалентная масса буры, равная $M/2 = 190,7$ г/моль.

Подставляя известные величины в формулу, получим $m = 1,9070$ г.

Взвешивают сначала на технических, а потом на аналитических весах в бюксе ≈ 2 г тетрабората натрия. Результаты взвешивания заносят в тетрадь.

Навеску соли осторожно пересыпают через сухую воронку в мерную колбу вместимостью 100 cm^3 с сухим горлом. Кристаллы буры, оставшиеся в бюксе и на воронке, количественно смывают в колбу горячей водой из промывалки. Растворяют соль при перемешивании в горячей воде. После охлаждения до комнатной температуры раствор доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Запись результатов опыта и расчеты

Используя выражение титра ($T = \frac{m}{V}$, г/см³) вычисляют нормальную концентрацию раствора буре

$$n = T \cdot 1000 / M_э. \quad (9.2)$$

Величина титра и нормальной концентрации должна иметь четыре значащих цифры.

Опыт 3 СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА HCl по Na₂B₄O₇ · 10H₂O

Стандартизацию раствора HCl проводят методом пипетирования, т. е. титрованием определенного объема стандартного раствора Na₂B₄O₇ раствором HCl. Тщательно вымытую, закрепленную строго вертикально в штативе бюретку вместимостью 25 см³ дважды промывают небольшими порциями приготовленного раствора HCl. Потом бюретку заполняют раствором кислоты немного выше нулевого деления, следя за тем, чтобы носик бюретки был заполнен раствором. Лишь перед самым началом титрования устанавливают уровень кислоты в бюретке на нулевое деление (нижний мениск).

Чистую пипетку вместимостью 10 см³ ополаскивают приготовленным раствором Na₂B₄O₇. Потом набирают с помощью груши в пипетку 10 см³ раствора тетрабората натрия и переносят его в колбу для титрования. Не следует выдувать из пипетки последние капли жидкости, нужно только прикоснуться концом ее к стенке колбы.

Добавляют цилиндром примерно 90 см³ дистиллированной воды и 3 – 4 капли метилоранжа. Тщательно перемешивают раствор и титруют из бюретки раствором HCl до перехода желтой окраски в оранжевую. Титрование проводят не менее 2 – 3 раз до получения воспроизводимых результатов (разница между объемами титранта не должна превышать 0,05 см³).

Запись результатов опыта и расчеты

Нормальную концентрацию раствора HCl вычисляют по формуле

$$n_1 = n_2 \cdot \frac{V_2}{V_1}, \quad (9.3)$$

где n_1 и n_2 – нормальные концентрации растворов HCl и Na₂B₄O₇, моль/дм³; V_1 – средний объем раствора HCl, пошедший на титрование, см³; V_2 – объем раствора Na₂B₄O₇, взятый для титрования см³ (10 см³).

Опыт 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ NaOH

Раствор NaOH поглощает CO₂ из воздуха, превращаясь в NaHCO₃ и Na₂CO₃. Для предотвращения этой реакции следует соблюдать следующие правила: раствор щелочи разбавляют водой, свободной от CO₂, т.е. прокипяченной и охлажденной в сосуде, имеющем поглотительную трубку с натронной известью. Быстро переносят раствор пипеткой в коническую колбу и тотчас же титруют его кислотой, избегая сильного перемешивания. Для титрования берут 4 – 5 капель фенолфталеина, так как небольшие количества его могут обесцвечиваться под действием воздуха. Заканчивать титрование нужно медленно, чтобы вместо NaHCO₃ не образовалась угольная кислота.

Получают у лаборанта анализируемый раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 10 см³ аликвоты в колбу для титрования, добавляют \cong 90 см³ дистиллированной воды цилиндром и 4 – 5 капель фенолфталеина, который окрасит раствор в малиновый цвет. Титруют раствором HCl до обесцвечивания, которое должно произойти от одной капли кислоты. Записывают в журнал объем раствора кислоты, пошедший на титрование. Титрование повторяют 2 – 3 раза и для расчетов берут среднее значение объема.

Запись результатов опыта и расчеты

Массу NaOH, содержащегося в растворе, рассчитывают по формуле

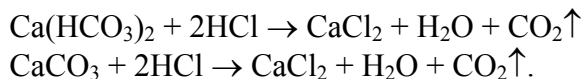
$$m = \frac{n \cdot V \cdot M_э}{1000} \cdot \frac{V_к}{V_а}, \quad (9.4)$$

где m – масса NaOH, г; n – нормальная концентрация титранта (HCl), моль/дм³; V – объем титранта, см³; $M_э$ – масса эквивалента NaOH,

г/моль; V_k – объем раствора в мерной колбе, см^3 (100 см^3); V_a – объем аликвотной части, см^3 (10 см^3).

Опыт 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

При титровании воды раствором HCl в присутствии метилового оранжевого протекают реакции:



Отбирают мерным цилиндром определенный объем воды (100 см^3 , 50 см^3) в колбу для титрования. Если взято для анализа 50 см^3 воды, то в колбу для титрования добавляют 50 см^3 дистиллированной воды, 2 – 3 капли метилоранжа и титруют раствором HCl до появления оранжевой окраски. Титрование повторяют 2 – 3 раза.

Запись результатов опыта и расчеты

Временную жесткость воды рассчитывают по формуле

$$Ж = \frac{n \cdot V \cdot 1000}{V_1}, \quad (9.5)$$

где $Ж$ – жесткость воды, мэкв/ дм^3 ; n – нормальная концентрация раствора HCl , моль/ дм^3 ; V – объем раствора HCl , пошедший на титрование, см^3 ; V_1 – объем исследуемой воды, см^3 .

ТЕСТЫ

1 На титрование $15,00 \text{ см}^3$ раствора KOH израсходовано $18,70 \text{ см}^3$ раствора HCl с титром $0,002864 \text{ г/см}^3$. Нормальность раствора KOH равна

- 1) $0,098 \text{ моль/дм}^3$; 2) $0,011 \text{ моль/дм}^3$;
3) $0,020 \text{ моль/дм}^3$; 4) $0,088 \text{ моль/дм}^3$.

2 Объем (см^3) раствора HCl ($\omega = 30,14 \%$, $\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$), который следует взять для приготовления 1 дм^3 с титром $0,003650 \text{ г/см}^3$, составит

- 1) $10,33$; 2) $10,45$; 3) $10,53$; 4) $10,60$.

3 Нормальность раствора HCl равна, если на титрование $20,00 \text{ см}^3$ раствора HCl израсходовано $19,20 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ н.}$ раствора NaOH .

- 1) $0,096 \text{ моль/дм}^3$; 2) $0,110 \text{ моль/дм}^3$;
3) $0,120 \text{ моль/дм}^3$; 4) $0,089 \text{ моль/дм}^3$.

4 Временная жесткость воды равна, если на титрование 200 см^3 воды израсходовано $10,00 \text{ см}^3$ раствора HCl с титром $0,001760 \text{ г/см}^3$.

- 1) $3,0 \text{ моль/дм}^3$; 2) $2,4 \text{ моль/дм}^3$;
3) $2,8 \text{ моль/дм}^3$; 4) $3,2 \text{ моль/дм}^3$.

5 Молярная масса кислоты составит, если на титрование монокарбоновой кислоты массой $0,1500 \text{ г}$ расходуется $10,56 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ н.}$ раствора KOH .

- 1) 260 г/моль ; 2) 284 г/моль ; 3) 290 г/моль ; 4) 275 г/моль .

6 Масса (г) K_2CO_3 в растворе равна, если на титрование раствора K_2CO_3 израсходовано $20,00 \text{ см}^3$ $0,05 \text{ М}$ раствора H_2SO_4 .

- 1) $0,1200$; 2) $0,1300$; 3) $0,1382$; 4) $0,1410$.

7 Для приготовления 1 дм^3 раствора Na_2CO_3 с титром $0,005300 \text{ г/см}^3$ масса Na_2CO_3 (г) составит

- 1) $10,6000$; 2) $5,3000$; 3) $5,5000$; 4) $6,0000$.

8 Объем (см^3) 15% раствора NaOH ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$), который требуется для нейтрализации $0,87$

моль HCl, равен

1) 4,5; 2) 185,0; 3) 200,0; 4) 290,0.

9 Для приготовления 0,5 дм³ 0,1 М раствора буры (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) следует взять навеску соли (г)
1) 20,0100; 2) 19,0685; 3) 19,0203; 4) 19,0155.

10 Масса (г) HNO₃ в растворе составит, если на титрование 10 см³ раствора HNO₃ израсходовано 12,50 см³ 1,0 М раствора NaOH.

1) 0,8100; 2) 0,7580;
3) 0,7955; 4) 0,8210.

Лабораторная работа 10

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Цель работы: изучение окислительно-восстановительной активности различных соединений. Определение содержания вещества в растворе с использованием окислительно-восстановительных реакций.

Приборы и реактивы: спиртовка; алюминий (стружка); медь (стружка); штатив с микропробирками; KMnO₄; K₂Cr₂O₇; Na₂SO₃; MnO₂.

Растворы: иодной воды, крахмала, серной кислоты – 2 н.; азотной кислоты – 2 н.; пероксида водорода – 3%; перманганата калия – 0,1 н.; иодида и иодата калия – 0,1 н.; соляной кислоты – конц.; гидроксида натрия – 2М; сульфида натрия – 1 н.; роданида аммония – 0,02 н.; сульфата хрома(III) – 0,5 н.; хлорида железа (III) – 0,5 н.; хлорида олова(II) – 1 н.

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

Степень окисления называется относительный заряд атома элемента, измеряемый количеством частично или полностью отданных (принятых) электронов.

Вещества, атомы, ионы, которые принимают электроны и понижающие свою степень окисления называются **окислителями**. Вещества, атомы, ионы, которые отдают электроны и повышающие свою степень окисления, называются **восстановителями**. Процесс принятия электронов называется **восстановлением**, а процесс отдачи электронов – **окислением**.

Важнейшие окислители и восстановители приведены в табл. 14. Например $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$

$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ – восстановление, CuSO₄ – окислитель;

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

14 Важнейшие окислители и восстановители

Окислители	Восстанавливаются до...	Восстановители	Окисляются до...
1 Неметаллы VI, VII групп. Их атомы принимают электроны и понижают степень окисления	S ⁻² , O ⁻² , F ⁻¹ , Cl ⁻¹ , Br ⁻¹ , I ⁻¹	1 Металлы и некоторые неметаллы. Они отдают электроны и повышают степень окисления	Me – ne = Me ⁺ⁿ [Zn(OH) ₄] ²⁻ [Al(OH) ₄] ⁻
2 Ионы металлов с высшей степенью окис-	Fe ²⁺ , Cu ⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺	2 Ионы металлов с низшей степенью окис-	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Pb ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , Co ³⁺ , Ni ³⁺

ления Fe(III), Pb(IV), Cu(II) и т.д.	Co ²⁺ , Ni ²⁺	ления: Fe ²⁺ , Cu ⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	
3 Растворы кислот HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , HIO ₃ , HIO ₄ , HBrO, HBrO ₃	NO ₂ , NO, NH ₃ , H ₂ , SO ₂ Cl ⁻ , I ₂	3 Соединения неметаллов, содержащие атомы с низшим значением степени окисления элемента: NH ₃ , PH ₃ , H ₂ S, HCl, HBr, HI	Нейтральных атомов (S, I ₂ и т.д.), или соединений, где атом имеет высшую степень окисления: H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ и т.д.
4 Соединения, содержащие атомы с высшим значением степени окисления: K ₂ CrO ₄ в щелочной среде; K ₂ Cr ₂ O ₇ в кислой среде; KMnO ₄ в кислой, нейтральной, щелочной средах	Cr ³⁺ , Mn ²⁺ (бесцв.), MnO ₂ (бур.), MnO ₄ ²⁻ (зел.)	4 H ₂ O ₂ (в кислой среде)	2O ⁻¹ - 2e = O ₂ ⁰
5 H ₂ O ₂ (в щелочной среде)	2O ⁻¹ + 2e = 2O ²⁻	5 Кислотные оксиды и соответствующие им кислоты, соли с промежуточным значением степени окисления: SO ₂ , H ₂ SO ₃ , HNO ₂ , KCrO ₂	Соединений с высшим значением степени окисления: SO ₃ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ (в кислой среде)

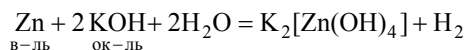
Продолжение табл. 15

Окислители	Восстанавливаются до...	Восстановители	Окисляются до...
6 Кислородсодержащие кислоты с промежуточной степенью окисления: H ₂ SO ₃ , HNO ₂	S, NO, NO ₂		

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

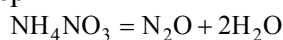
1 Реакции межмолекулярного окисления-восстановления.

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



2 Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

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



в-ль. ок-ль

3 Реакции самоокисления-самовосстановления (реакции диспропорционирования).

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



здесь Cl^{+5} – окислитель и восстановитель.

Опыт 1 ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИОДА

В пробирку поместите 5 капель раствора сульфида натрия и по каплям прибавьте иодную воду. Наблюдайте обесцвечивание раствора. Составьте уравнение реакции, учитывая, что сульфид-ион переходит в сульфат-ион.

Опыт 2 ОКИСЛЕНИЕ Sn^{+2} ДО Sn^{+4}

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

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

Опыт 3 ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

К 4 каплям раствора иодида калия прилейте 4 капли 2 н. раствора азотной кислоты. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции. Как можно доказать, что появившаяся окраска обусловлена выделившимся иодом?

Опыт 4 ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

В две пробирки поместите по несколько кристалликов перманганата и дихромата калия соответственно. Добавьте в каждую пробирку по 3–4 см³ концентрированной соляной кислоты. Обратите внимание на цвет образующегося газа (опыт проводить под тягой!).

Напишите уравнения проделанных реакций.

Опыт 5 ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

перманганата калия в различных средах

В три пробирки налейте по 1 см³ раствора перманганата калия и добавьте такие же объемы: в первую – раствора серной кислоты; во вторую – воды; в третью – гидроксида натрия. Внесите в каждую пробирку по несколько кристалликов сульфита натрия.

Отметьте изменение окраски растворов в каждой пробирке, напишите уравнения проделанных реакций.

Опыт 6 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

пероксида водорода

а) восстановительные свойства

Налейте в пробирку 1 см³ раствора перманганата калия, 2 см³ раствора серной кислоты и 1–2 см³ раствора пероксида водорода. Внесите в пробирку тлеющую лучину. Что наблюдается.

Напишите уравнение соответствующей реакции.

б) окислительные свойства

К раствору соли хрома(III) прилейте избыток раствора гидроксида натрия до растворения осадка

$\text{Cr}(\text{OH})_3$. Затем добавьте раствор пероксида водорода до изменения окраски.

Напишите уравнения соответствующих реакций.

в) реакция диспропорционирования

Поместите в пробирку 2–3 см³ пероксида водорода и добавьте на кончике шпателя MnO_2 . Внесите в пробирку тлеющую лучину. Что наблюдается? Какова роль MnO_2 ?

Напишите уравнение соответствующей реакции.

Опыт 7 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

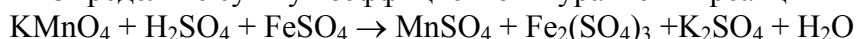
соединений иода

К 1–2 см³ раствора иодида калия прилейте 3 см³ раствора серной кислоты и 1–2 см³ раствора иодата калия. При этом наблюдается пожелтение раствора, вызванное образованием свободного иода. Докажите наличие иода в растворе с помощью раствора крахмала.

Напишите уравнение соответствующей реакции.

ТЕСТЫ

1 Определите сумму коэффициентов в уравнении реакции

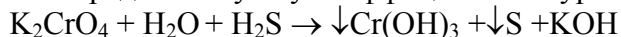


1) 20; 2) 36; 3) 27; 4) 30.

2 При взаимодействии бромида калия массой 83,3 г с концентрированной серной кислотой образуются сернистый газ и бром. Объем (см³) полученного брома с плотностью 3,12 г/см³ равен ...

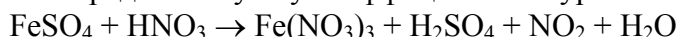
1) 6; 2) 9; 3) 18; 4) 36.

3 Определите сумму коэффициентов в уравнении реакции



1) 7; 2) 9; 3) 12; 4) 16.

4 Определите сумму коэффициентов в уравнении реакции

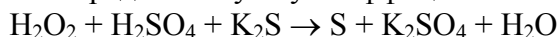


1) 5; 2) 7; 3) 9; 4) 16.

5 Прокаливанием смеси 13,2 г нитрата кальция и 13,2 г сульфата аммония получен азот объемом (в дм³, н.у.) ...

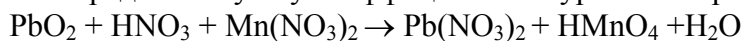
1) 22,4; 2) 4,48; 3) 2,24; 4) 1,12.

6 Определите сумму коэффициентов в уравнении реакции



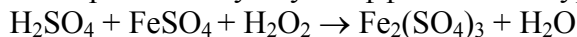
1) 3; 2) 7; 3) 10; 4) 16.

7 Определите сумму коэффициентов в уравнении реакции



1) 22; 2) 17; 3) 10; 4) 16.

8 Определите сумму коэффициентов в уравнении реакции



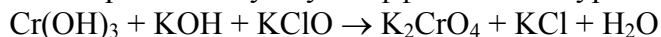
1) 4; 2) 7; 3) 10; 4) 6.

9 Через реактор с теплой концентрированной серной кислотой пропустили смесь газов $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ и на выходе собрали ... газа.

В ответе укажите число газов на выходе.

1) 4; 2) 3; 3) 2; 4) 1.

10 Определите сумму коэффициентов в уравнении реакции



1) 4; 2) 3; 3) 12; 4) 16.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Цель работы: теоретическое обоснование выбора метода количественного определения различных соединений, в том числе восстановителей в воде, с использованием реакций окисления – восстановления (перманганатометрии и иодометрии).

Приборы и реактивы: весы технические и аналитические; штатив; стакан вместимостью 100 см³; бюретка вместимостью 25 см³; пипетка вместимостью 10 и 25 см³; колба вместимостью 250 см³; колба мерная вместимостью 100, 200 и 500 см³; цилиндр мерный вместимостью 10, 25 и 200 см³; шпатель; палочка стеклянная; бюкс; KMnO₄, H₂C₂O₄ · 2H₂O, K₂Cr₂O₇, Na₂S₂O₃ · 5H₂O.

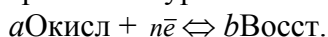
Растворы: серной кислоты – 2 н. и 0,2 н.; соли Мора – 0,2 н.; перманганата калия – 0,05 н.; щавелевой кислоты – 0,1 н.; ортофосфорной кислоты – 1:4; дихромата калия – 0,3 н.

Методы окисления-восстановления – титриметрические методы, основанные на использовании реакций окисления-восстановления. К основным достоинствам методов относятся: большая точность, хорошая воспроизводимость, простота и экспрессность, широкий спектр применения, возможность автоматизации и др.

Методы окисления-восстановления классифицируются в зависимости от титранта (стандартного раствора). Например: метод, основанный на окислении перманганатом калия, называют перманганатометрией; на окислении иодом – иодометрией; Cr(VI) – хроматометрией; и т.д.

В процессе титрования по методу окисления-восстановления происходит изменение окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Для обратимой ред – окс системы, выражаемой уравнением



величина окислительно-восстановительного потенциала (E) определяется по уравнению

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln ([\text{Окисл}]^a / [\text{Восст}]^b),$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал, В; E_0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В; T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равно 96500 Кл; $[\text{Окисл}]^a$ – концентрация окисленной формы, моль/дм³; $[\text{Восст}]^b$ – концентрация восстановленной формы, моль/дм³.

Если в реакции принимают участие H⁺ – ионы, то значение E зависит от [H⁺]

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln ([\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m / [\text{Восст}]^b),$$

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от ln к lg, то при $T = 298\text{K}$ (25 °С) уравнение примет вид

$$E = E_0 + (0,059/n) \lg ([\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m / [\text{Восст}]^b).$$

Таким образом, потенциал окислительно-восстановительной системы (E_0) зависит от: природы реагирующих веществ, температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации H⁺ – ионов.

При 25 °С этот коэффициент (RT/F) равен 0,059; при 30 °С – 0,060, то есть температура не очень сильно влияет на потенциал. Более существенно влияние температуры на энергию активации, скорость и механизм окислительно-восстановительной реакции. Бывают реакции, когда H⁺ – ионы в реакции не участвуют, а рН влияет на потенциал системы. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С представлены в прил. 5.

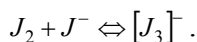
Окислитель – вещество с большим значением E_0 . Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию H⁺-ионов, можно изменять E в широких пределах, а, следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

В ряде случаев окислительно-восстановительного титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления-восстановления так называемые ред-окс индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от величины E . Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы.

В качестве стандартного раствора в перманганатометрии применяют раствор KMnO_4 , который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде ($E = 1,51 \text{ В}$).

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в иодометрии, является иод ($E^0(J_2/2J^-) = +0,54 \text{ В}$). Иод окисляет все восстановители, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше $E^0(J_2/2J^-)$.

Кристаллический иод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI

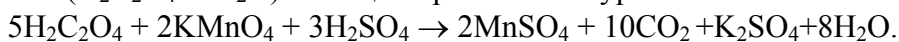


Окислительно-восстановительные потенциалы систем $J_2/2J^-$ и $[J_3]^-/J_2J^-$ можно практически считать равными.

Вещества, имеющие окислительно-восстановительные потенциалы больше $E(J_2/2J^-)$, могут быть определены методами обратного иодометрического титрования или косвенного иодометрического определения.

Опыт 1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА KMnO_4

Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески, так как реактив содержит ряд примесей. Стандартизацию раствора перманганата калия устанавливают через 5 – 7 дней после приготовления. Исходным веществом для его стандартизации служит щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Реакция протекает по уравнению



Для приготовления 250 см^3 0,05 н. раствора KMnO_4 рассчитывают навеску KMnO_4 по формуле (9.1). Молярная масса эквивалента KMnO_4 в реакции равна $M/5$, т.е. 31,61 г/моль. Учитывая легкую восстанавливаемость, KMnO_4 увеличивают массу навески на 10 %.

Навеску KMnO_4 переносят в стакан и приливают небольшие порции горячей воды, время от времени, сливая жидкость с кристаллов в мерную колбу вместимостью 250 см^3 . Растворение ускоряют путем непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдет в раствор, доливают объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор переливают в склянку из темного стекла, закрывают пробкой и оставляют стоять 5 – 7 дней, после чего раствор фильтруют.

Опыт 2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Для приготовления 100 см^3 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ рассчитывают навеску по формуле (9.1). Молярная масса эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в рассматриваемой реакции равна 63 г/моль. Рассчитанную навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют при перемешивании в дистиллированной воде, доводя объем до метки. 0,1 н. раствор щавелевой кислоты можно приготовить из фиксанала.

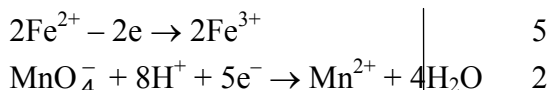
Опыт 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА KMnO_4

Заполняют бюретку раствором KMnO_4 до нулевого деления. Пипетку вместимостью 10 см^3 ополаскивают раствором щавелевой кислоты, отбирают 10 см^3 раствора и переносят в колбу для титрования. Прибавляют $8-10 \text{ см}^3$ 2 н. раствора H_2SO_4 и 80 см^3 дистиллированной воды. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ и горячий раствор титруют стандартным раствором KMnO_4 . Раствор титранта приливают медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании. Каждую следующую каплю добавляют лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Титрование прекращают, когда при добавлении избыточной капли титранта раствор приобретает бледно-малиновую, не исчезающую в течение 1 – 2 минут, окраску. Титрование повторяют 2 – 3 раза, находят средний объем, пошедший на титрование 10 см^3 0,1 н. раствора щавелевой кислоты.

Нормальную концентрацию KMnO_4 определяют по формуле (9.3).

Опыт 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe(II) В РАСТВОРЕ СОЛИ МОРА

Определение содержания железа(II) в растворах считают одним из важнейших применений перманганометрии. При титровании перманганатом калия раствора соли Мора в кислой среде происходит реакция



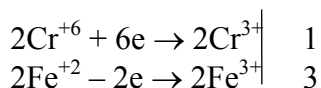
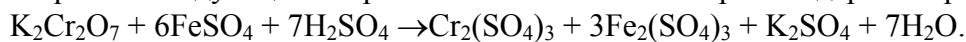
В данной реакции молярная масса эквивалента Fe^{2+} равна 56 г/моль.

Получают исследуемый раствор соли Мора в мерную колбу вместимостью 100 см³. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Ополаскивают полученным раствором пипетку, переносят 10 см³ его в колбу для титрования. Добавляют 8...10 см³ 0,2 н. раствора H_2SO_4 (цилиндром), 80 см³ дистиллированной воды, и титруют раствором перманганата калия до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при перемешивании 1–2 мин. Повторяют титрование 2–3 раза и берут среднее значение.

Вычисляют массу железа в анализируемом растворе по формуле (9.4).

Опыт 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ В РАСТВОРЕ

Определение дихромата перманганатометрическим методом основано на восстановлении его солью Мора и последующем титровании избытка соли Мора стандартным раствором KMnO_4



Получают исследуемый раствор дихромата в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Ополаскивают пипетку этим раствором, отбирают 10 см³ исследуемого раствора в колбу для титрования. Прибавляют 10 – 15 см³ фосфорной кислоты, 50 см³ дистиллированной воды, и затем 10 см³ раствора соли Мора (из бюретки или пипеткой).

При добавлении раствора соли Мора наблюдается изменение оранжевой окраски раствора дихромата в изумрудно-зеленую. Избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата калия до изменения окраски в красно-фиолетовую или сине-фиолетовую в зависимости от содержания хрома, зеленая окраска которого несколько маскирует розовую окраску перманганата калия. На обратное титрование должно быть израсходовано около 15 – 20 см³ раствора KMnO_4 . Титрование проводят 2 – 3 раза.

Массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в исследуемом растворе определяют по формуле

$$m = (n_1 \cdot V_1 - n_2 \cdot V_2) \cdot M_3 \cdot V_{\text{к}} / V_{\text{а}} \cdot 1000, \quad (11.1)$$

где n_1 и V_1 – нормальность и объем раствора соли Мора; n_2 и V_2 – нормальность и объем раствора KMnO_4 ; M_3 – эквивалентная масса $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

ТЕСТЫ

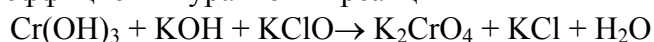
1 Для приготовления 1,5 дм³ 0,05 н. раствора KMnO_4 при титровании в кислой среде следует взять KMnO_4 массой (г)

1) 2,3510; 2) 2,3700; 3) 2,3800; 4) 3,0000.

2 К раствору KI в кислой среде добавлено 200 см³ 0,6 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Масса (в г), выделившегося иода, составит

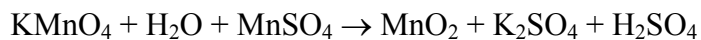
1) 16,00; 2) 15,75; 3) 15,24; 4) 15,00.

3 Определить сумму коэффициентов в уравнении реакции



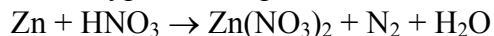
1) 17; 2) 21; 3) 19; 4) 18.

4 Определить сумму коэффициентов в уравнении реакции



1) 15; 2) 16; 3) 17; 4) 18.

5 Определить сумму коэффициентов в уравнении реакции



1) 30; 2) 29; 3) 31; 4) 28.

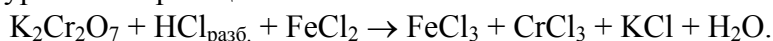
6 Для обесцвечивания этиленового углеводорода массой 5,6 г с плотностью паров по воздуху 1,93 необходимо бромная вода с массовой долей брома 2 % и массой ... (г)

1) 600; 2) 700; 3) 900; 4) 800.

7 При взаимодействии SO_2 объемом 4,48 дм³ (н.у.) и H_2S массой 68 г степень использования (%) реагента, взятого в избытке, равна

1) 10; 2) 25; 3) 50; 4) 75.

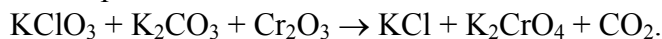
8 В молекулярном уравнении реакции



Коэффициенты перед формулами окислителя и восстановителя соответственно равны

1) 1, 6; 2) 2, 6; 3) 1, 7; 4) 2, 7.

9 В молекулярном уравнении реакции



Коэффициенты перед формулами окислителя и восстановителя соответственно равны

1) 1, 7; 2) 1, 1; 3) 2, 1; 4) 2, 7.

10 В многостадийном синтезе 1 т NH_4NO_3 с практическим выходом 80 % в качестве азотсодержащего вещества использован только NH_3 . Объем (м³, н.у.), затраченного NH_3 , равен

1) 700; 2) 350; 3) 224; 4) 22,4.

Лабораторная работа 12

Комплексные соединения

Цель работы: овладение навыками синтеза комплексных соединений и исследование их свойств.

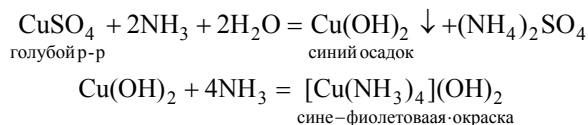
Приборы и реактивы: весы техно-химические; стакан вместимостью 50 см³; цилиндры мерные вместимостью 10 и 100 см³; палочка стеклянная; шпатель; кристаллизатор; воронка стеклянная, спиртовка; ножницы; пробиркодержатель; железный гвоздь; фильтровальная бумага; лед или снег; этиловый спирт; медный купорос; штатив с пробирками; силикагель; сульфат натрия.

Растворы: гексацианоферрата(II) калия – 1 н.; сульфата железа(II) – 0,5 М; сульфата меди(II) – 1 н.; хлорида кобальта(II) – 1 н.; сульфата цинка и никеля(II), ацетата, тиосульфата, нитрита натрия и роданида калия – конц.; аммиака – 25 %; соляной кислоты – 2 н. и конц.; гексацианоферрата(III) калия, хлорида железа(III) – 0,5 М; перманганата калия – 0,5 М; пероксида водорода – 3 %; серной кислоты – 1М; антимоноата калия – нас.; сульфата хрома(III) – нас.; сульфата натрия – 1 н.; гидроксида натрия – 0,5 н; аммиака – $\rho = 0,95 \text{ г/см}^3$.

В природе существует целый ряд соединений, называемых комплексными или координационными. Четкого определения этого класса веществ не существует. Номенклатурная комиссия ИЮПАК рекомендует следующее: **комплексными** (или **координационными**) **соединениями** являются такие вещества, которые содержат атом, к которому присоединяются другие атомы или группы в количестве, превышающем то, которое соответствует классической или стехиометрической валентности этого атома.

В состав любого комплексного соединения (или кратко – комплекса) обязательно входит центральный атом и лиганды. **Центральный атом** (или **комплексообразователь**) – это атом, к которому присоединяются другие атомы или атомные группы. **Лиганды** – это атомы или ионы, присоединяющиеся к центральному атому.

Например, при добавлении к раствору сульфата меди(II), имеющего голубой цвет, избытка раствора аммиака, сначала выпадает осадок гидроксида меди(II), а затем он растворяется с образованием комплексного соединения, имеющего васильковый цвет. Это выражается следующими уравнениями реакций:



Здесь в соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ион Cu^{2+} является центральным атомом (комплексообразователем), а молекулы NH_3 – лигандами.

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

Количество связывающих атомов, непосредственно соединенных с комплексообразователем, называется **координационным числом (к.ч.)**. В нашем примере координационное число меди равно четырем и, как правило, координационное число равно удвоенной валентности комплексообразователя.

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

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

Координационные соединения классифицируют по заряду их внутренней сферы:

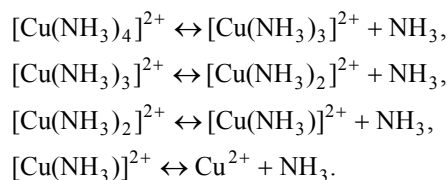
а) *катионные комплексы*. В этих соединениях комплексная часть вещества имеет положительный заряд. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{OH})_2$

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

в) *катионно-анионные комплексы*. Это соединения, состоящие из двух внутренних сфер, каждая из которых имеет противоположный заряд. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

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

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



Поскольку данный процесс является равновесным, то для него можно записать выражение константы равновесия, которая для случая диссоциации комплексов называется **константой нестойкости**. Например, выражение константы нестойкости для случая полного распада аммиаката меди будет выглядеть следующим образом

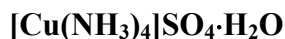
$$K_{\text{н}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 / [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]$$

где $[\text{Cu}^{2+}]$, NH_3 и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – равновесные концентрации ионов меди(II), аммиака и ионов тетрааминмеди(II), моль/дм³. Чем меньше значение константы нестойкости, тем более устойчиво комплексное соединение.

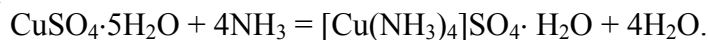
В растворах комплексных веществ, при протекании химических реакций, проявляются свойства не только отдельных ионов, атомов или молекул, входящих в состав этого комплекса, а и свойства целиком всего координационного соединения.

Наиболее частыми комплексообразователями являются d-элементы.

Опыт 1 СИНТЕЗ СОЛИ СУЛЬФАТА ТЕТРААМИНМЕДИ(II)



Исходя из уравнения реакции



Вычислите массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и объем раствора аммиака, необходимые для получения 5 г сульфата тетрааминмеди(II). Для увеличения выхода продукта берется двукратный избыток раствора аммиака.

В стакане взвесьте рассчитанное количество $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, добавьте раствор аммиака и перемешайте содержимое стакана до полного растворения соли. Для уменьшения растворимости соли осаждение ведется в присутствии этанола, взятого в количестве, равном половине рассчитанного по реакции объема раствора аммиака. Затем стакан поставьте в кристаллизатор со льдом или снегом на 10 мин. После охлаждения отделите кристаллы от раствора фильтрованием, фильтр вместе с кристаллами просушите между листами фильтровальной бумаги. Опишите внешний вид полученной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Опыт 2 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ

Налейте по 2 капли в каждую из 5 пробирок раствора хлорида кобальта(II):

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

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

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

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

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

Во всех пяти пробирках образуются комплексные соединения с комплексными анионами, в которых комплексообразователем является ион Co^{2+} . Напишите уравнения реакций получения комплексов.

Напишите уравнения диссоциации комплексов и выражения констант нестойкости комплексов. Дайте полную характеристику каждого комплекса.

Опыт 3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМИ КАТИОНАМИ

Возьмите пять пробирок и поместите по 2 капли:

а) в первую – раствор хлорида кобальта(II);

б) во вторую – раствор сульфата хрома (III);

в) в третью – раствор сульфата меди(II);

г) в четвертую – раствор сульфата никеля(II);

д) в пятую – раствор сульфата цинка(II).

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

а) в первой пробирке – коричневая (красно-бурая), обусловленная ионом $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;

б) во второй – бледно-лиловая, обусловленная ионом $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$;

в) в третьей – сине-фиолетовая, обусловленная ионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

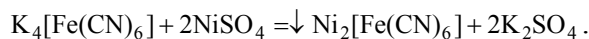
г) в четвертой – сине-фиолетовая, обусловленная ионом $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;

д) в пятой пробирке сначала образуется белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, затем он растворится с образованием бесцветного комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Напишите уравнения реакций получения комплексов. Напишите уравнения диссоциации комплексов и выражение константы нестойкости комплексов. Дайте полную характеристику каждого комплексного соединения.

Опыт 4 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ КАТИОНОМ И КОМПЛЕКСНЫМ АНИОНОМ

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



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

Напишите уравнения реакций. Напишите уравнения диссоциации и выражения констант нестойкости. Дайте полную характеристику комплексов.

Опыт 5 СВОЙСТВА СУЛЬФАТА ТЕТРААМИНМЕДИ(II)

а) электролитические свойства

Небольшое количество синтезированной соли в оп.1 растворите в воде. Полученный раствор разлейте в две пробирки. В одну пробирку опустите кусочек железной проволоки или гвоздь. Наблюдается ли выделение металлической меди? В другую пробирку добавьте раствор хлорида бария. Наблюдается ли образования осадка сульфата бария?

Напишите уравнения электролитической диссоциации сульфата тетрааминмеди(II). Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата тетрааминмеди(II) с хлоридом бария. Объясните, почему железо не вытесняет медь из раствора комплексной соли, а вытесняет ее из раствора сульфата меди(II)?

б) разрушение комплексного иона

В две пробирки поместите небольшое количество синтезированной соли в оп. 1. Содержимое в первой пробирке осторожно нагрейте на спиртовке. При этом происходят изменение цвета кристаллов и появляется резкий запах. Во вторую пробирку прилейте 1–2 см³ дистиллированной воды, содержимое тщательно перемешайте стеклянной палочкой и добавьте 2–3 см³ 2 н. раствора соляной кислоты. При этом изменяется окраска раствора.

Напишите уравнения соответствующих реакций. Объясните причину разрушения комплексного иона. Напишите выражение для константы нестойкости комплексного иона. Сделайте вывод об устойчивости комплексного иона.

Опыт 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ КОМПЛЕКСОВ

1 *Разрушение комплекса в результате осаждения комплексообразователя.* Возьмите три пробирки. В первую налейте пять капель раствора сульфата железа(II) и добавьте одну каплю 1 н. раствора сульфида натрия. Выпадает черный осадок сульфида железа(II). Этот контрольный опыт показывает, что наличие в растворе иона Fe^{2+} приводит к образованию с ионом S^{2-} черного осадка сульфида железа.

Во вторую пробирку налейте пять капель раствора сульфата железа(II) и добавьте три капли концентрированного раствора ацетата натрия. В результате реакции образуется комплекс $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ коричневого цвета.

В третью пробирку налейте пять капель раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Затем во вторую и третью пробирки добавьте по одной капле раствора сульфида натрия.

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

2 *Разрушение комплекса в результате образования нового комплекса.* Сначала получите комплекс $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$. Для этого в две пробирки налейте по две капли раствора хлорида кобальта(II) и по 10 капель раствора ацетата натрия до появления ярко-розового цвета, обусловленного ионом $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$.

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

Напишите уравнения реакций и объясните, чем обусловлено разрушение данного комплексного иона и образование другого.

Опыт 7 РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1 К 2 см³ подкисленного раствора хлорида железа(III) добавьте такой же объем раствора гексацианоферрата(II) калия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Каков цвет образующегося осадка гексацианоферрата железа(III)? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций.

2 Смешайте по 2 см³ растворов пероксида водорода и гидроксида калия и добавьте такое же количество гексацианоферрата(III) калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Тлеющей лучинкой докажите выделение кислорода. Напишите уравнение реакции, учитывая, что гексацианоферрат(III) калия восстанавливается до гексацианоферрата(II) калия. Укажите окислитель и восстановитель.

3 К 2–3 см³ раствора перманганата калия, подкисленного раствором серной кислоты, добавьте по каплям раствор гексацианоферрата(II) калия до обесцвечивания раствора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} , а гексацианоферрат(II) калия окисляется до гексацианоферрата(III) калия.

4 К 2–3 см³ раствора сульфата меди(II) прилейте по каплям раствор аммиака до полного растворения образующегося в начале осадка гидроксисульфата меди(II). В полученный раствор фиолетового цвета внесите 3–4 г силикагеля и тщательно перемешайте содержимое пробирки. При этом наблюдается изменение окраски раствора. Объясните это явление.

5 На предметное стекло микроскопа поместите каплю раствора антимоноата калия и крупинку сульфата натрия. Рассмотрите в микроскоп образовавшиеся кристаллы. Напишите уравнение реакции и зарисуйте форму кристаллов.

ТЕСТЫ

1 В каком из ответов написана комплексная соль?

- 1) $(\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$; 2) $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$;
- 3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; 4) Na_2HPO_4 .

2 Диаминтетраороданохромат(III) бария – какой соли это название соответствует?

- 1) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2$; 2) $\text{Cr}[\text{Ba}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_3$;
- 3) $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 4) $\text{BaCr}(\text{SCN})_5$.

3 Заряд комплексного иона, о.ч. и координационное число комплексообразователя комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ равны

- 1) +2, +2, 4; 2) –2, +4, 6; 3) –2, +4, 4; 4) +2, +4, 2.

4 Выражение константы нестойкости комплексной соли $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ записана правильно

- 1) $K_{\text{н}} = [\text{Na}^+] [[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-] / [\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]]$;
- 2) $K_{\text{н}} = [[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-] / [\text{Na}^+] [[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-]$;
- 3) $K_{\text{н}} = [[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-] / [\text{Ag}^+] [\text{NO}_2^-]^2$;
- 4) $K_{\text{н}} = [\text{Ag}^+] [\text{NO}_2^-]^2 / [[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-]$.

5 Чему равна концентрация ионов серебра в растворе комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ концентрацией 0,1 моль/дм³, содержащей кроме того

0,5 моль/дм³ аммиака ($K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,9 \cdot 10^{-8}$)

- 1) 0,5 моль/дм³; 2) 0,1 моль/дм³;
- 3) $2,36 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³; 4) $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

6 Объем (н.у.) газообразного аммиака для растворения гидроксида меди(II) массой 8 г равен

- 1) 7,31 дм³; 2) 22,40 дм³; 3) 11,20 дм³; 4) 5,60 дм³.

7 Какая масса нитрата серебра потребуется для осаждения ионов хлора из 0,1 моль $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

1) 17,0 г; 2) 51,0 г; 3) 34,0 г; 4) 8,5 г.

8 Масса осадка, образовавшегося при взаимодействии 2 молей $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ с избытком раствора AgNO_3 равна

1) 108,0 г; 2) 143,5 г; 3) 53,5 г; 4) 287,0 г.

9 Чему равна концентрация ионов серебра в растворе комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ концентрацией $0,1$ моль/дм³ в избытке аммиака с концентрацией 1 моль/дм³ ($K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,9 \cdot 10^{-8}$)

1) $5,9 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³; 2) 1 моль/дм³;

3) $7,8 \cdot 10^{-15}$ моль/дм³; 4) $9,3 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³.

10 Какой объем $0,1$ н. раствора AgNO_3 потребуется для осаждения связанного ионогенно хлора, содержащегося в 100 см³ $0,1$ н. раствора комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

1) $0,1$ см³; 2) 100 см³; 3) 10 см³; 4) 50 см³.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13

Получение и свойства дисперсных систем

Цель работы: знакомство с методами получения дисперсных систем, изучение влияния различных факторов на коагуляцию золей.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками; колбы конические вместимостью 200 см³; пипетка вместимостью 1 см³; фотоэлектроколориметр (фотометр); фильтровальная бумага.

Растворы: перманганата калия – $1,5$ %; тиосульфата натрия – 1 %; хлорида натрия – $0,01$ М и $0,1$ М; хлорида цинка – $0,01$ М; хлорида алюминия – $0,01$ М; иодида калия – $0,05$ М; нитрата серебра – $0,05$ М; азотной кислоты – 2 М.

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

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

Мицелла – это скопление правильно расположенных агрегатов, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами. На рис. 2 приведено строение мицеллы хлорида серебра в растворе, содержащем избыток хлорида калия.

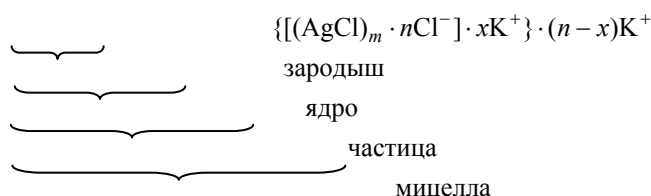


Рис. 2 Строение мицеллы хлорида серебра

Образование мицелл в коллоидных растворах описывается **правилом Панета-Фаянса**: на поверхности зародыша предпочтительно сорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку или образующие малорастворимые соединения (т.е. изоморфные ионы). Данные ионы называются **потенциалопределяющими**.

Все дисперсные системы имеют определенные границы устойчивости и могут быть дестабилизированы действием магнитного, электрического, гравитационного полей или введением в раствор какого-

либо вещества. Разрушение дисперсных систем под действием внешних факторов, приводящее к агрегации мицелл, называется **коагуляцией**.

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

Коагуляционные свойства ионов подчиняются **правилу Шульце-Гарди**: количество электролита, введенного в раствор и способного вызвать коагуляцию данной дисперсной системы, обратно пропорционально заряду иона, разрушающего двойной электрический слой. Таким образом, чем выше заряд иона, тем меньше его потребуется, чтобы вызвать разрушение структуры коллоидного раствора, например, для коагуляции золя хлорида серебра в избытке хлорида калия соли алюминия потребуется меньше, чем соли кальция, и намного меньше, чем соли натрия.

Особым отличием коллоидных растворов от истинных является наблюдение **конуса Тиндаля** (или **эффекта Тиндаля**). Он заключается в следующем: при прохождении луча света через истинный раствор не наблюдается следа этого луча в объеме раствора, а при прохождении его через коллоидный раствор наблюдается видимый след луча хорошо видимый в темном помещении, как это показано на рис. 3.



Рис. 3 Эффект Тиндаля

Таким способом доказывают отсутствие коллоидных частиц в растворах. Эффект Тиндаля используют в нефелометрическом анализе.

Опыт 1 ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ОКСИДА МАРГАНЦА(IV)

В коническую колбу пипеткой внесите 1 см^3 1,5 % раствора KMnO_4 и разбавьте дистиллированной водой до 100 см^3 . Затем по каплям при непрерывном перемешивании добавьте $1,5 \dots 2,0 \text{ см}^3$ 1% раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Дайте золю отстояться в течение 5 мин. Затем количественно поместите его в кювету ($l = 3 \text{ см}$). Определите оптическую плотность раствора по сравнению с чистым растворителем (дистиллированная вода) при $\lambda = 500 \text{ нм}$ (зеленый светофильтр). Если в растворе после отстаивания выпал осадок или эффект Тиндаля не наблюдается, то опыт следует повторить.

При описании результатов эксперимента следует использовать значение PP MnO_2 и написать строение мицеллы, учитывая, что перманганат калия в избытке.

Опыт 2 ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ

Полученный в предыдущем опыте золь диоксида марганца разделите на три равные части и к каждой прибавьте 0,01M растворы NaCl , CaCl_2 и AlCl_3 соответственно до начала выпадения осадка. Запишите количества добавленных растворов и отобразите результаты опыта в виде графика в координатах $V_{\text{р-ра}} = f(z)$, где z – заряд иона коагулянта. Напишите уравнения реакций, происходящих при разрушении золя диоксида марганца.

Опыт 3 ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ИОДИДА СЕРЕБРА С РАЗНОИМЕННЫМИ ЗАРЯДАМИ ЧАСТИЦ

Налейте в пробирку 2–3 см³ раствора иодида калия и из пипетки медленно добавьте 4 – 10 капель 0,05 М раствора нитрата серебра, все время сильно встряхивайте пробирку с раствором. Повторите опыт, налив в пробирку 1 см³ раствора нитрата серебра той же концентрации, медленно добавьте при встряхивании 5 – 10 капель раствора иодида калия.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения иодида серебра. Изобразите схематически строение коллоидных частиц золя иодида серебра, полученных в первом случае с избытком нитрата серебра и во втором – с избытком иодида калия, учитывая, что заряд коллоидных частиц определяется тем ионом, который находился в избытке вначале образования коллоида.

Опыт 4 ЗАЩИТНЫЙ КОЛЛОИД

В пробирку налейте 6 см³ дистиллированной воды, добавьте к ней по 1 см³ растворов: 0,01 М нитрата серебра и азотной кислоты. Перемешайте раствор и разделите поровну в две пробирки. В одну из пробирок прибавьте 10 капель раствора желатина и тщательно взболтайте. Затем в обе пробирки добавьте по две капли раствора хлорида натрия. Что наблюдается?

Опыт 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ЗАРЯДА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО И КАПЕЛЬНОГО АНАЛИЗОВ

Определение знака заряда коллоидных частиц основано на том, что некоторые вещества, например бумага, шелк, стекло, песок и др., при погружении в воду заряжаются отрицательно. Если коллоидные частицы в растворе заряжены отрицательно, то они отталкиваются от фильтровальной бумаги и вместе с водой поднимаются вверх. Если же знак заряда коллоидных частиц положительный, то они притянутся к бумаге и осядут по ее краям.

а) Опустите полоски фильтровальной бумаги в пробирку с коллоидными растворами иодида серебра, полученными в оп.3 и оставьте на 1 час.

б) Нанесите на фильтровальную бумагу по капле тех же растворов иодида серебра. Определите в каждом случае знак заряда частиц, исходя из того, что при положительном заряде частиц капля золя на бумаге не расслаивается.

Сделайте вывод относительно заряда коллоидной частицы иодида серебра в случае избытка иодида калия и избытка нитрата серебра.

ТЕСТЫ

1 Чем отличаются коллоидный раствор от истинного

- 1) цветом; 3) размером частиц;
- 2) прозрачностью; 4) запахом.

2 Что такое коагуляция

- 1) укрупнение частиц; 3) разложение на ионы;
- 2) уменьшение размера; 4) выделение газообразного вещества.

3 Строение мицеллы

- 1) граница, диффузионный слой, ядро;
- 2) ядро, адсорбционный слой, диффузионный слой;
- 3) адсорбционный слой, ядро, гранула;
- 4) ядро, гранула, диффузионный слой.

4 Какова структура мицеллы коллоидного раствора, образованного добавлением к AgNO₃ избытка KCl

- 1) $\{m[\text{AgCl}] \cdot x\text{Cl}^-\} x\text{Cl}^-$;
- 2) $\{m[\text{AgCl}] \cdot x\text{K}^+\} x\text{K}^+$;
- 3) $\{m[\text{AgCl}] \cdot x\text{Cl}^-(n-x)\text{K}^+\}^- x\text{K}^+$;
- 4) $\{m[\text{AgNO}_3] \cdot x\text{NO}_3^-\} x\text{K}^+$.

5 Что является ядром мицеллы $\{m[\text{AgCl}]x\text{Ag}^+\}x\text{NO}_3^-$;

1) Ag^+ ; 2) NO_3^- ; 3) AgNO_3 ; 4) AgCl .

6 Какие частицы образуют диффузионный слой

1) Ag^+ ; 2) NO_3^- ; 3) AgNO_3 ; 4) AgCl .

7 В каком случае правильно написана мицелла кремниевой кислоты

1) $\{m\text{SiO}_2m\text{HSiO}_3^-(n-x)\text{H}^+\}^{x-}\cdot x\text{H}^+$;

2) $\{m[\text{H}_2\text{SiO}_3]\cdot n\text{H}^+\}n\text{H}^+$;

3) $\{m\text{SiO}_2\cdot(n-x)\text{H}^+\}x\text{H}^+$;

4) $\{m[\text{H}_2\text{SiO}_3]\cdot n\text{HSiO}_3^-\}x\text{HSiO}_3^-$

8 Какое строение имеет мицелла при взаимодействии AgNO_3 с избытком KJ

1) $\{m[\text{AgJ}]n\text{J}^-\}^{-n}n\text{K}^+$;

2) $\{m[\text{AgJ}]\cdot(n-x)\text{K}^+\}^{-x}x\text{K}^+$;

3) $\{m[\text{AgJ}]\cdot x\text{K}^+\}^{x+}\cdot x\text{J}^-$;

4) $\{m[\text{AgJ}]\cdot n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{-x}x\text{K}^+$.

9 Какое строение имеет мицелла при взаимодействии избытка AgNO_3 с KJ

1) $\{m[\text{AgJ}]\cdot n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^+x\text{NO}_3^-$;

2) $\{m[\text{AgNO}_3]\cdot n\text{J}^-\}^{-n}x\text{Ag}^+$;

3) $\{m[\text{AgJ}]\cdot x\text{NO}_3^-\}^{x-}x\text{K}^+$;

4) $\{m[\text{AgNO}_3]\cdot n\text{K}^+\}^{n+}n\text{J}^-$.

10 Какое строение имеет мицелла при взаимодействии KOH с избытком FeCl_3

1) $\{m[\text{FeCl}_3]\cdot n\text{Cl}^-\}^{-n}n\text{K}^+$;

2) $\{\text{OH}\}_3]\cdot n\text{Cl}^-\}^{-n}n\text{K}^+$;

3) $\{m[\text{Fe}(\text{OH})_3]\cdot n\text{Fe}^{3+}3(n-x)\text{Cl}^-\}^{3x-}3x\text{Cl}$;

4) $\{m[\text{FeCl}_3]\cdot n\text{K}^+\}^{n+}n\text{Cl}^-m$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Цель работы: сравнение химической активности металлов. Составление схем гальванических элементов, изучение их работы и определение э.д.с.

Приборы и реактивы: потенциометр; медная, железная, оловянная, свинцовая и цинковая пластины; мерные колбы вместимостью 50 см³ – 2 шт.; мерные цилиндры вместимостью 10 см³ – 2 шт.; штатив с пробирками

Растворы: сульфата цинка – 0,05 М и 1 М; сульфата меди(II) – 0,1 М и 0,05 М; сульфата хрома(III) – 1 М; сульфатов железа(II), свинца(II), нитрата свинца(II), хлорида олова(II) – 0,5 н.; нитрата серебра – 0,01 М.

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

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



или с учетом гидратации ионов: $\text{Me} + m\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me}^{n+}m\text{H}_2\text{O} + n\bar{e}$.

Этому равновесию соответствует определенный скачок потенциала, **называемый** равновесным **электродным потенциалом (E^0)**. Если концентрация электролита не равна 1 моль/дм³, то электродный потенциал можно вычислить по **уравнению Нернста**

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + (0,059 \lg c) / n,$$

где $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$ – стандартный электродный потенциал. В; n – количество электронов в электродной реакции; c – активная концентрация ионов металла, моль/дм³.

Активная концентрация иона может быть рассчитана по формуле

$$a_{\text{Me}^{n+}} = c\gamma,$$

где c – молярная концентрация электролита, моль/дм³; γ – коэффициент активности иона.

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

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

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

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

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

Разность потенциалов катода ($E_{\text{к}}$) и анода ($E_{\text{а}}$) при силе тока во внешней цепи близкой к нулю составляет электродвижущую силу (э.д.с.) элемента

$$\text{э.д.с.} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Вычислив по уравнению Нернста потенциалы катода и анода, можно рассчитать теоретическое значение э.д.с. элемента.

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

Опыт 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В каждую из шести пробирок налейте по 2 см³ растворов: сульфата меди(II), цинка(II), железа(II), нитрата свинца(II), хлорида олова(II), нитрата серебра. Во все растворы, за исключением раствора сульфата меди(II), опустите на 2–3 мин. пластинки металлической меди. В какой пробирке медная пластинка покрылась налетом другого металла?

Аналогичные опыты проведите с железной, свинцовой, оловянной, цинковой пластинками, исключая в каждом опыте растворы солей этих металлов. Наблюдайте каждый раз, в каких пробирках происходит вытеснение металла из раствора его соли. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций с указанием перехода электронов. Какой из исследованных металлов самый активный? Какой металл наименее активен? Расположите все исследованные металлы в порядке убывания восстановительной активности. Под каждым металлом напишите значение стандартного потенциала, используя ряд напряжений металлов. Соответствует ли положение металла в экспериментальном ряду его положению в ряду стандартных электродных потенциалов?

Принимая электродный потенциал водородного электрода равным нулю, поместите его в экспериментальный ряд напряжений металлов и укажите какие из исследованных металлов могут вытеснять водород из разбавленных кислот (HCl, H₂SO₄).

Опыт 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ Э.Д.С. МЕДНО-ЦИНКОВОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Приготовьте 0,005 М раствор $ZnSO_4$ путем разбавления 0,05 М раствора этой соли и, соответственно, раствор 0,1 М $CuSO_4$ разбавлением 0,5 М раствора. Растворы готовьте следующим образом. Отмерьте пипеткой или мерным цилиндром рассчитанное количество раствора сульфата цинка, перенесите в мерную колбу вместимостью 50 см³, доведите дистиллированной водой до метки и перемешайте. Аналогично приготовьте и раствор сульфата меди. Растворы солей цинка и меди налейте отдельно в стаканчики вместимостью 50 см³.

Соберите гальванический элемент погрузите цинковую медную – в раствор сульфата элемента солевой мостик, в содержащий хлорид калия, помощью проводов подключите. Измерьте разность потенциалов соответствовать практическому

Рассчитайте теоретическое уравнению Нернста, учитывая, цинка в 0,005 М растворе активности ионов меди в 0,1 М. Рассчитайте относительную гальванического элемента и

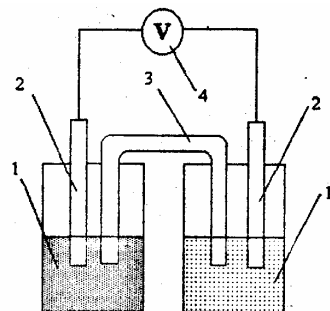


Рис. 4 Медно-цинковый гальванический элемент:
1 – стаканы с раствором электролита; 2 – электроды; 3 – солевой мостик; 4 – вольтметр

элемент, как показано на рис. 4. Для это- пластины в раствор сульфата цинка, а меди. Для замыкания внутренней цепи виде изогнутой трубки с гелем, опустите в растворы солей. Электроды с к высокоомному входу потенциометра. электродов, которая должна значению э.д.с. элемента.

значение э.д.с. данного элемента по что коэффициент активности ионов сульфата цинка $\gamma = 0,48$, а коэффициент растворе сульфата меди $\gamma = 0,16$. ошибку опыта. Напишите схему уравнения электродных реакций.

Опыт 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭДС КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Приготовьте 0,01 М раствора сульфата меди(II) из 0,05 М раствора. Для этого рассчитанное количество 0,05 М раствора сульфата меди(II) отмерьте пипеткой или мерным цилиндром, перенесите в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доведите до метки дистиллированной водой. В качестве второго раствора возьмите приготовленный в предыдущем опыте 0,1 М раствор сульфата меди(II). Оба раствора налейте в стаканчики вместимостью 50 см³ и соберите гальванический элемент, используя в качестве электродов две медные пластины. Измерьте практическое значение э.д.с. элемента. Рассчитайте потенциал медного электрода в растворе с меньшей концентрацией, учитывая, что коэффициент активности ионов для 0,01 М раствора сульфата меди(II) $\gamma = 0,43$. Потенциал медного электрода в 0,1 М растворе сульфата меди возьмите из первого опыта. Сопоставьте величины двух медных электродов. Определите анод и катод. Рассчитайте теоретическое значение э.д.с. Вычислите относительную ошибку опыта. Напишите схему гальванической цепи. Составьте уравнения реакций. Сделайте вывод о том, до каких пор возможна работа гальванического элемента.

ТЕСТЫ

1 Сульфат меди(II) реагирует по отдельности в растворе с веществами

- 1) Fe, Na_2S , KOH; 2) Ag, K_2CO_3 , BaCl₂;
- 3) Zn, HNO₃, CaCO₃; 4) Al, KCl, KOH.

2 При добавлении к меди концентрированной серной кислоты наблюдается

- 1) выделение водорода;
- 2) выделение диоксида серы;
- 3) выделение сероводорода;
- 4) отсутствие взаимодействия.

3 В избытке хлора сожгли 0,1 моль железа и продукт растворили в 83,75 см³ воды. Образовался раствор с массовой долей (%) продукта, равной

- 1) 26,33; 2) 16,25; 3) 13,17; 4) 8,13.

4 В каком порядке выделяются из раствора ионы Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ .

- 1) Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ; 2) Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ ;

3) Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ ; 4) Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} .

5 Никелевые пластинки опущены в водные растворы следующих солей: а) MgSO_4 , б) NaCl , в) CuSO_4 , г) AlCl_3 , д) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. С какими из них она будет реагировать?

1) а, г; 2) а, в; 3) в, д; 4) б, д.

6 Чему равна масса цинковой пластинки, после того как она была опущена в раствор сульфата меди(II), если первоначально она имела массу 10 г.

1) 9,9; 2) 9,0; 3) 10,1; 4) 9,1.

7 Чему равна концентрация (моль/дм³) ионов цинка, если потенциал цинкового электрода на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала.

1) 0,39; 2) 0,71; 3) 0,30; 4) 0,50.

8 В каком случае правильно написана схема цинко-магниевого гальванического элемента

1) $-\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} // \text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^+ +$; 2) $-\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} // \text{Mg}/\text{Mg}^{2+} +$;

3) $-\text{Mg}^{2+}/\text{Mg} // \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} +$; 4) $-\text{Mg}/\text{Mg}^{2+} // \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} +$.

9 Чему равна э.д.с. свинцово-цинкового гальванического элемента ($E_{\text{Pb}/\text{Pb}^{2+}} = -0,13 \text{ В}$; $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ В}$)

1) 0,76 В; 2) $-0,13 \text{ В}$; 3) $-0,89 \text{ В}$; 4) 0,63 В.

10 Чему равен электродный потенциал системы Ag^+/Ag , если концентрация ионов серебра равна 0,1 моль/дм³

1) 0,80 В; 2) 0,74 В; 3) 0,62 В; 4) 0,69 В.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

Электролиз.

Электрогравиметрическое определение меди

Цель работы: экспериментальное изучение процессов электролиза с инертными и растворимыми электродами. Ознакомление с электрогравиметрическим методом количественного определения содержания меди в растворе медного купороса (техн.).

Приборы и реактивы: электролизер с угольными электродами; выпрямитель тока; графитовые электроды; сушильный шкаф; аналитические весы; платиновые сетчатые электроды; химический стакан вместимостью 100, 250...300 см³; магнитная мешалка; эксикатор; мерный цилиндр вместимостью 10 и 25 см³.

Растворы: серной кислоты – 0,1 н.; азотной кислоты – 2 н.; сульфата меди(II) – 0,1 М и 5 %; иодида калия – 5 %; фенолфталеина; лакмуса; крахмала.

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

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

Процессы электролиза могут проходить с анодом растворимым или нерастворимым. При электролизе с растворимым анодом, металл, из которого сделан анод, непосредственно участвует в реакции окисления, т.е. отдает электроны и в виде ионов переходит в раствор или расплав электролита. Типич-

ным случаем электролиза с растворимым анодом является электролиз водного раствора соли, содержащей ион металла, из которого изготовлен анод. Например, электролиз раствора с никелевым анодом:



реакция на катоде: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$,

реакция на аноде: $\text{Ni}^{2+} - 2e^- = \text{Ni}^{2+}$.

Нерастворимые аноды сами не принимают непосредственное участие в окислительном процессе, а являются только переносчиками электронов. В качестве нерастворимых анодов могут быть использованы графит, инертные металлы, такие как платина, иридий и др. На нерастворимых анодах идет реакция окисления какого-либо восстановителя, находящегося в растворе.

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

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

В растворах, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов (стандартный потенциал которых отрицательнее, чем $-1,5$ В), на катоде при электролизе выделяется только водород.

Примеры электролиза с нерастворимым анодом.

1 Электролиз раствора хлорида калия

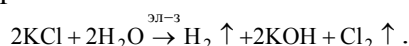


Под действием электрического поля ионы калия будут двигаться к катоду, но восстанавливаться не будут, так как электродный потенциал калия очень отрицателен ($E = -2,9$ В). В этом случае на катоде будет восстанавливаться водород из воды. На аноде будут окисляться ионы хлора:

на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$,

на аноде: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$.

Суммарная схема процесса электролиза:



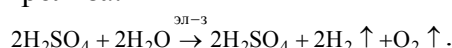
2 Электролиз раствора серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

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

на катоде: $4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2$;

на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Суммарная схема процесса электролиза:



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

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

$$m = \frac{M_3}{F} I\tau,$$

где m – масса вещества, г; M_3 – эквивалентная масса, г/моль; I – сила тока, А; τ – время, с; F – число Фарадея, $F = 96\,500$ Кл/моль.

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

$$V = \frac{V_3}{F} I\tau,$$

где V – объем газа, дм^3 ; V_3 – эквивалентный объем газа, $\text{дм}^3/\text{моль}$.

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе, обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току (η) чаще всего менее 100 %. Поэтому масса вещества, выделившегося на электроде

$$m = \mathcal{E}_3 I\tau\eta \text{ или } m = M/n \cdot 96500 \cdot I\tau\eta,$$

где \mathcal{E}_0 – электрохимический эквивалент, г/моль; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль; η – выход по току; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Электрогравиметрия находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. Выделенный на электроде металл осаждают и взвешивают. Таким образом, определяют содержание металла в исследуемом растворе.

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа:

1) наиболее распространенный, применяется при определении макроколичества вещества. Выделение вещества происходит на электроде под действием источника постоянного тока.

2) метод внутреннего электролиза. Менее распространенный, применяется при определении микроколичеств вещества. В этом варианте постоянный ток возникает при погружении в раствор гальванической пары. Источник постоянного тока не требуется.

Электрогравиметрический метод широко применяется в аналитической практике, особенно при определении цветных металлов и их сплавов.

В качестве источника постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители. Разность потенциалов измеряется с помощью вольтметров, сила тока при помощи амперметров. Электролиз ускоряется при нагревании и перемешивании растворов.

При электрогравиметрических методах обычно применяют платиновые электроды (сетчатый катод и свернутый в спираль – анод).

Опыт 1 ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРА ИОДИДА КАЛИЯ

Закрепите электролизер, которым служит U-образная стеклянная трубка, на штативе. Налейте в него раствор иодида калия. Вставьте в оба отверстия трубки электроды и включите постоянный ток. Электролиз проводите 3...5 мин.

После этого добавьте в раствор катодного пространства несколько капель фенолфталеина, а в раствор анодного пространства – несколько капель раствора крахмала. Наблюдайте окрашивание раствора у катода и у анода. Какие процессы проходят на катоде и на аноде? Напишите уравнения реакций, происходящих на катоде и на аноде. Как изменился характер среды в растворе у катодного пространства.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Цель работы: теоретическое обоснование выбора метода количественного определения различных соединений, в том числе восстановителей в воде, с использованием реакций окисления – восстановления (перманганатометрии и иодометрии).

Приборы и реактивы: весы технические и аналитические; штатив; стакан вместимостью 100 см³; бюретка вместимостью 25 см³; пипетка вместимостью 10 и 25 см³; колба вместимостью 250 см³; колба мерная вместимостью 100, 200 и 500 см³; цилиндр мерный вместимостью 10, 25 и 200 см³; шпатель; палочка стеклянная; бюкс; KMnO₄, H₂C₂O₄ · 2H₂O, K₂Cr₂O₇, Na₂S₂O₃ · 5H₂O.

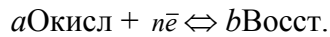
Растворы: серной кислоты – 2 н. и 0,2 н.; соли Мора – 0,2 н.; перманганата калия – 0,05 н.; щавелевой кислоты – 0,1 н.; ортофосфорной кислоты – 1:4; дихромата калия – 0,3 н.

Методы окисления-восстановления – титриметрические методы, основанные на использовании реакций окисления-восстановления. К основным достоинствам методов относятся: большая точность, хорошая воспроизводимость, простота и экспрессность, широкий спектр применения, возможность автоматизации и др.

Методы окисления-восстановления классифицируются в зависимости от титранта (стандартного раствора). Например: метод, основанный на окислении перманганатом калия, называют перманганатометрией; на окислении иодом – иодометрией; Cr(VI) – хроматометрией; и т.д.

В процессе титрования по методу окисления-восстановления происходит изменение окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

Для обратимой ред – окс системы, выражаемой уравнением



величина окислительно-восстановительного потенциала (E) определяется по уравнению

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln ([\text{Окисл}]^a / [\text{Восст}]^b),$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал, В; E_0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В; T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, равное 96500 Кл; $[\text{Окисл}]$ – концентрация окисленной формы, моль/дм³; $[\text{Восст}]$ – концентрация восстановленной формы, моль/дм³.

Если в реакции принимают участие H^+ – ионы, то значение E зависит от $[\text{H}^+]$

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln ([\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m / [\text{Восст}]^b),$$

Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от \ln к \lg , то при $T = 298\text{K}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$) уравнение примет вид

$$E = E_0 + (0,059/n) \lg ([\text{Окисл}]^a [\text{H}^+]^m / [\text{Восст}]^b).$$

Таким образом, потенциал окислительно-восстановительной системы (E_0) зависит от: природы реагирующих веществ, температуры, концентрации окисленной и восстановленной форм, а также концентрации H^+ – ионов.

При $25\text{ }^\circ\text{C}$ этот коэффициент (RT/F) равен 0,059; при $30\text{ }^\circ\text{C}$ – 0,060, то есть температура не очень сильно влияет на потенциал. Более существенно влияние температуры на энергию активации, скорость и механизм окислительно-восстановительной реакции. Бывают реакции, когда H^+ – ионы в реакции не участвуют, а pH влияет на потенциал системы. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при $25\text{ }^\circ\text{C}$ представлены в прил. 5.

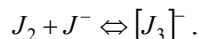
Окислитель – вещество с большим значением E_0 . Меняя соотношение концентраций окисленной и восстановленной форм, а также концентрацию H^+ -ионов, можно изменять E в широких пределах, а, следовательно, направить реакцию в нужную нам сторону.

В ряде случаев окислительно-восстановительного титрования точку эквивалентности фиксируют по изменению окраски титруемого раствора, вызываемой избытком окрашенного стандартного раствора. Кроме того, могут быть использованы в методах окисления-восстановления так называемые ред-окс-индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от величины E . Наиболее широко для фиксирования точки эквивалентности применяют физико-химические методы.

В качестве стандартного раствора в перманганатометрии применяют раствор KMnO_4 , который обладает наиболее высокой окислительной активностью в кислой среде ($E = 1,51\text{ В}$).

Основным веществом, применяемым в качестве окислителя в иодометрии, является иод ($E^0(J_2/2J^-) = +0,54\text{ В}$). Иод окисляет все восстановители, окислительно-восстановительный потенциал которых меньше $E^0(J_2/2J^-)$.

Кристаллический иод малорастворим в воде. Поэтому обычно в качестве стандартного раствора применяют его раствор в KI

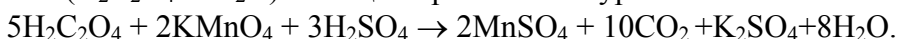


Окислительно-восстановительные потенциалы систем $J_2/2J^-$ и $[J_3]^-/J_2J^-$ можно практически считать равными.

Вещества, имеющие окислительно-восстановительные потенциалы больше $E(J_2/2J^-)$, могут быть определены методами обратного иодометрического титрования или косвенного иодометрического определения.

Опыт 1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА KMnO_4

Титрованный раствор перманганата калия нельзя приготовить растворением точной навески, так как реактив содержит ряд примесей. Стандартизацию раствора перманганата калия устанавливают через 5 – 7 дней после приготовления. Исходным веществом для его стандартизации служит щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Реакция протекает по уравнению



Для приготовления 250 см³ 0,05 н. раствора KMnO_4 рассчитывают навеску KMnO_4 по формуле (9.1). Молярная масса эквивалента KMnO_4 в реакции равна $M/5$, т.е. 31,61 г/моль. Учитывая легкую восстановляемость, KMnO_4 увеличивают массу навески на 10 %.

Навеску KMnO_4 переносят в стакан и приливают небольшие порции горячей воды, время от времени, сливая жидкость с кристаллов в мерную колбу вместимостью 250 см^3 . Растворение ускоряют путем непрерывного перемешивания. Когда вся навеска перейдет в раствор, доливают объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Раствор переливают в склянку из темного стекла, закрывают пробкой и оставляют стоять 5 – 7 дней, после чего раствор фильтруют.

Опыт 2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Для приготовления 100 см^3 0,1 н. раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ рассчитывают навеску по формуле (9.1). Молярная масса эквивалента $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в рассматриваемой реакции равна 63 г/моль. Рассчитанную навеску $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют при перемешивании в дистиллированной воде, доводя объем до метки. 0,1 н. раствор щавелевой кислоты можно приготовить из фиксанала.

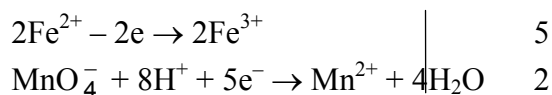
Опыт 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА KMnO_4

Заполняют бюретку раствором KMnO_4 до нулевого деления. Пипетку вместимостью 10 см^3 ополаскивают раствором щавелевой кислоты, отбирают 10 см^3 раствора и переносят в колбу для титрования. Прибавляют $8\text{-}10 \text{ см}^3$ 2 н. раствора H_2SO_4 и 80 см^3 дистиллированной воды. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ и горячий раствор титруют стандартным раствором KMnO_4 . Раствор титранта приливают медленно, по каплям, при непрерывном перемешивании. Каждую следующую каплю добавляют лишь после того, как обесцветилась предыдущая. Титрование прекращают, когда при добавлении избыточной капли титранта раствор приобретает бледно-малиновую, не исчезающую в течение 1 – 2 минут, окраску. Титрование повторяют 2 – 3 раза, находят средний объем, пошедший на титрование 10 см^3 0,1 н. раствора щавелевой кислоты.

Нормальную концентрацию KMnO_4 определяют по формуле (9.3).

Опыт 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Fe(II) В РАСТВОРЕ СОЛИ МОРА

Определение содержания железа(II) в растворах считают одним из важнейших применений перманганометрии. При титровании перманганатом калия раствора соли Мора в кислой среде происходит реакция



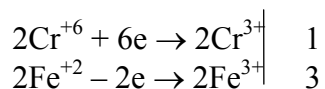
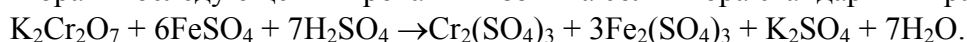
В данной реакции молярная масса эквивалента Fe^{2+} равна 56 г/моль.

Получают исследуемый раствор соли Мора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Ополаскивают полученным раствором пипетку, переносят 10 см^3 его в колбу для титрования. Добавляют $8\text{...}10 \text{ см}^3$ 0,2 н. раствора H_2SO_4 (цилиндром), 80 см^3 дистиллированной воды, и титруют раствором перманганата калия до появления бледно-малиновой окраски, не исчезающей при перемешивании 1–2 мин. Повторяют титрование 2–3 раза и берут среднее значение.

Вычисляют массу железа в анализируемом растворе по формуле (9.4).

Опыт 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ В РАСТВОРЕ

Определение дихромата перманганометрическим методом основано на восстановлении его солью Мора и последующем титровании избытка соли Мора стандартным раствором KMnO_4



Получают исследуемый раствор дихромата в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Ополаскивают пипетку этим раствором, отбирают 10 см^3

исследуемого раствора в колбу для титрования. Прибавляют 10 – 15 см³ фосфорной кислоты, 50 см³ дистиллированной воды, и затем 10 см³ раствора соли Мора (из бюретки или пипеткой).

При добавлении раствора соли Мора наблюдается изменение оранжевой окраски раствора дихромата в изумрудно-зеленую. Избыток соли Мора оттитровывают раствором перманганата калия до изменения окраски в красно-фиолетовую или сине-фиолетовую в зависимости от содержания хрома, зеленая окраска которого несколько маскирует розовую окраску перманганата калия. На обратное титрование должно быть израсходовано около 15 – 20 см³ раствора КМnO₄. Титрование проводят 2 – 3 раза.

Массу К₂Cr₂O₇ в исследуемом растворе определяют по формуле

$$m = (n_1 \cdot V_1 - n_2 \cdot V_2) \cdot M_3 \cdot V_K / V_A \cdot 1000, \quad (11.1)$$

где n_1 и V_1 – нормальность и объем раствора соли Мора; n_2 и V_2 – нормальность и объем раствора КМnO₄; M_3 – эквивалентная масса К₂Cr₂O₇.

ТЕСТЫ

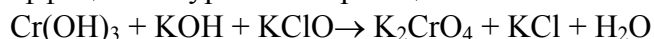
1 Для приготовления 1,5 дм³ 0,05 н. раствора КМnO₄ при титровании в кислой среде следует взять КМnO₄ массой (г)

1) 2,3510; 2) 2,3700; 3) 2,3800; 4) 3,0000.

2 К раствору KI в кислой среде добавлено 200 см³ 0,6 н. раствора К₂Cr₂O₇. Масса (в г), выделившегося иода, составит

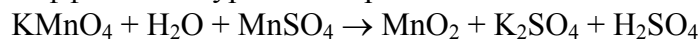
1) 16,00; 2) 15,75; 3) 15,24; 4) 15,00.

3 Определить сумму коэффициентов в уравнении реакции



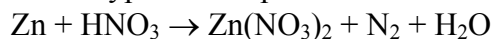
1) 17; 2) 21; 3) 19; 4) 18.

4 Определить сумму коэффициентов в уравнении реакции



1) 15; 2) 16; 3) 17; 4) 18.

5 Определить сумму коэффициентов в уравнении реакции



1) 30; 2) 29; 3) 31; 4) 28.

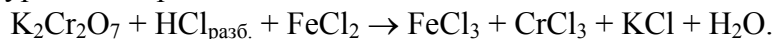
6 Для обесцвечивания этиленового углеводорода массой 5,6 г с плотностью паров по воздуху 1,93 необходимо бромная вода с массовой долей брома 2 % и массой ... (г)

1) 600; 2) 700; 3) 900; 4) 800.

7 При взаимодействии SO₂ объемом 4,48 дм³ (н.у.) и H₂S массой 68 г степень использования (%) реагента, взятого в избытке, равна

1) 10; 2) 25; 3) 50; 4) 75.

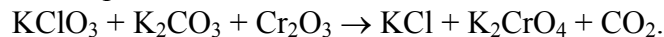
8 В молекулярном уравнении реакции



Коэффициенты перед формулами окислителя и восстановителя соответственно равны

1) 1, 6; 2) 2, 6; 3) 1, 7; 4) 2, 7.

9 В молекулярном уравнении реакции



Коэффициенты перед формулами окислителя и восстановителя соответственно равны

1) 1, 7; 2) 1, 1; 3) 2, 1; 4) 2, 7.

10 В многостадийном синтезе 1 т NH_4NO_3 с практическим выходом 80 % в качестве азотсодержащего вещества использован только NH_3 . Объем (м^3 , н.у.), затраченного NH_3 , равен
1) 700; 2) 350; 3) 224; 4) 22,4.

Лабораторная работа 12

Комплексные соединения

Цель работы: овладение навыками синтеза комплексных соединений и исследование их свойств.

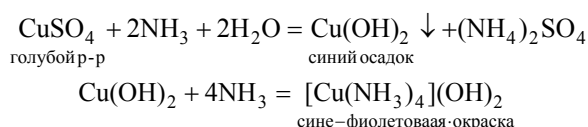
Приборы и реактивы: весы техно-химические; стакан вместимостью 50 см^3 ; цилиндры мерные вместимостью 10 и 100 см^3 ; палочка стеклянная; шпатель; кристаллизатор; воронка стеклянная, спиртовка; ножницы; пробиркодержатель; железный гвоздь; фильтровальная бумага; лед или снег; этиловый спирт; медный купорос; штатив с пробирками; силикагель; сульфат натрия.

Растворы: гексацианоферрата(II) калия – 1 н.; сульфата железа(II) – 0,5 М; сульфата меди(II) – 1 н.; хлорида кобальта(II) – 1 н.; сульфата цинка и никеля(II), ацетата, тиосульфата, нитрита натрия и роданида калия – конц.; аммиака – 25 %; соляной кислоты – 2 н. и конц.; гексацианоферрата(III) калия, хлорида железа(III) – 0,5 М; перманганата калия – 0,5 М; пероксида водорода – 3 %; серной кислоты – 1М; антимоноата калия – нас.; сульфата хрома(III) – нас.; сульфата натрия – 1 н.; гидроксида натрия – 0,5 н; аммиака – $\rho = 0,95 \text{ г/см}^3$.

В природе существует целый ряд соединений, называемых комплексными или координационными. Четкого определения этого класса веществ не существует. Номенклатурная комиссия ИЮПАК рекомендует следующее: **комплексными** (или **координационными**) **соединениями** являются такие вещества, которые содержат атом, к которому присоединяются другие атомы или группы в количестве, превышающем то, которое соответствует классической или стехиометрической валентности этого атома.

В состав любого комплексного соединения (или кратко – комплекса) обязательно входит центральный атом и лиганды. **Центральный атом** (или **комплексообразователь**) – это атом, к которому присоединяются другие атомы или атомные группы. **Лиганды** – это атомы или ионы, присоединяющиеся к центральному атому.

Например, при добавлении к раствору сульфата меди(II), имеющего голубой цвет, избытка раствора аммиака, сначала выпадает осадок гидроксида меди(II), а затем он растворяется с образованием комплексного соединения, имеющего васильковый цвет. Это выражается следующими уравнениями реакций:



Здесь в соединении $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ ион Cu^{2+} является центральным атомом (комплексообразователем), а молекулы NH_3 – лигандами.

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

Количество связывающих атомов, непосредственно соединенных с комплексообразователем, называется **координационным числом** (**к.ч.**). В нашем примере координационное число меди равно четырем и, как правило, координационное число равно удвоенной валентности комплексообразователя.

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

Комплексные соединения образуются за счет донорно-акцепторных связей между комплексообразователем и лигандами. Центральный атом и лиганды образуют внутреннюю сферу комплекса, осталь-

ные же атомы входят во внешнюю сферу. В нашем примере $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – внутренняя сфера, а два иона OH^- – внешняя сфера комплекса.

Координационные соединения классифицируют по заряду их внутренней сферы:

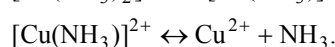
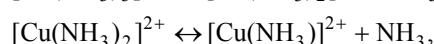
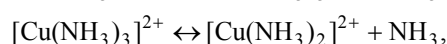
а) *катионные комплексы*. В этих соединениях комплексная часть вещества имеет положительный заряд. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{OH})_2$

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

в) *катионно-анионные комплексы*. Это соединения, состоящие из двух внутренних сфер, каждая из которых имеет противоположный заряд. Например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

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

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



Поскольку данный процесс является равновесным, то для него можно записать выражение константы равновесия, которая для случая диссоциации комплексов называется **константой нестойкости**. Например, выражение константы нестойкости для случая полного распада аммиаката меди будет выглядеть следующим образом

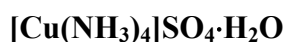
$$K_{\text{н}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4 / [[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]$$

где $[\text{Cu}^{2+}]$, NH_3 и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – равновесные концентрации ионов меди(II), аммиака и ионов тетрааминмеди(II), моль/дм³. Чем меньше значение константы нестойкости, тем более устойчиво комплексное соединение.

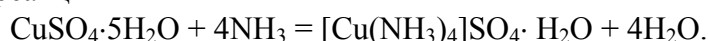
В растворах комплексных веществ, при протекании химических реакций, проявляются свойства не только отдельных ионов, атомов или молекул, входящих в состав этого комплекса, а и свойства целиком всего координационного соединения.

Наиболее частыми комплексообразователями являются d-элементы.

Опыт 1 СИНТЕЗ СОЛИ СУЛЬФАТА ТЕТРААМИНМЕДИ(II)



Исходя из уравнения реакции



Вычислите массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и объем раствора аммиака, необходимые для получения 5 г сульфата тетрааминмеди(II). Для увеличения выхода продукта берется двукратный избыток раствора аммиака.

В стакане взвесьте рассчитанное количество $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, добавьте раствор аммиака и перемешайте содержимое стакана до полного растворения соли. Для уменьшения растворимости соли осаждение ведется в присутствии этанола, взятого в количестве, равном половине рассчитанного по реакции объема раствора аммиака. Затем стакан поставьте в кристаллизатор со льдом или снегом на 10 мин. После охлаждения отделите кристаллы от раствора фильтрованием, фильтр вместе с кристаллами просушите между листами фильтровальной бумаги. Опишите внешний вид полученной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Опыт 2 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ

Налейте по 2 капли в каждую из 5 пробирок раствора хлорида кобальта(II):

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

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

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

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

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

Во всех пяти пробирках образуются комплексные соединения с комплексными анионами, в которых комплексообразователем является ион Co^{2+} . Напишите уравнения реакций получения комплексов.

Напишите уравнения диссоциации комплексов и выражения констант нестойкости комплексов. Дайте полную характеристику каждого комплекса.

Опыт 3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМИ КАТИОНАМИ

Возьмите пять пробирок и поместите по 2 капли:

а) в первую – раствор хлорида кобальта(II);

б) во вторую – раствор сульфата хрома (III);

в) в третью – раствор сульфата меди(II);

г) в четвертую – раствор сульфата никеля(II);

д) в пятую – раствор сульфата цинка(II).

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

а) в первой пробирке – коричневая (красно-бурая), обусловленная ионом $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;

б) во второй – бледно-лиловая, обусловленная ионом $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$;

в) в третьей – сине-фиолетовая, обусловленная ионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

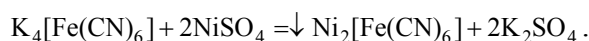
г) в четвертой – сине-фиолетовая, обусловленная ионом $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$;

д) в пятой пробирке сначала образуется белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$, затем он растворится с образованием бесцветного комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Напишите уравнения реакций получения комплексов. Напишите уравнения диссоциации комплексов и выражение константы нестойкости комплексов. Дайте полную характеристику каждого комплексного соединения.

Опыт 4 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ КАТИОНОМ И КОМПЛЕКСНЫМ АНИОНОМ

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



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

Напишите уравнения реакций. Напишите уравнения диссоциации и выражения констант нестойкости. Дайте полную характеристику комплексов.

Опыт 5 СВОЙСТВА СУЛЬФАТА ТЕТРААМИНМЕДИ(II)

а) электролитические свойства

Небольшое количество синтезированной соли в оп.1 растворите в воде. Полученный раствор разлейте в две пробирки. В одну пробирку опустите кусочек железной проволоки или гвоздь. Наблюдается ли выделение металлической меди? В другую пробирку добавьте раствор хлорида бария. Наблюдается ли образования осадка сульфата бария?

Напишите уравнения электролитической диссоциации сульфата тетрааминмеди(II). Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфата тетрааминмеди(II) с хлоридом бария. Объясните, почему железо не вытесняет медь из раствора комплексной соли, а вытесняет ее из раствора сульфата меди(II)?

б) разрушение комплексного иона

В две пробирки поместите небольшое количество синтезированной соли в оп. 1. Содержимое в первой пробирке осторожно нагрейте на спиртовке. При этом происходят изменение цвета кристаллов и

появляется резкий запах. Во вторую пробирку прилейте 1–2 см³ дистиллированной воды, содержимое тщательно перемешайте стеклянной палочкой и добавьте 2–3 см³ 2 н. раствора соляной кислоты. При этом изменяется окраска раствора.

Напишите уравнения соответствующих реакций. Объясните причину разрушения комплексного иона. Напишите выражение для константы нестойкости комплексного иона. Сделайте вывод об устойчивости комплексного иона.

Опыт 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ КОМПЛЕКСОВ

1 *Разрушение комплекса в результате осаждения комплексообразователя.* Возьмите три пробирки. В первую налейте пять капель раствора сульфата железа(II) и добавьте одну каплю 1 н. раствора сульфида натрия. Выпадает черный осадок сульфида железа(II). Этот контрольный опыт показывает, что наличие в растворе иона Fe²⁺ приводит к образованию с ионом S²⁻ черного осадка сульфида железа.

Во вторую пробирку налейте пять капель раствора сульфата железа(II) и добавьте три капли концентрированного раствора ацетата натрия. В результате реакции образуется комплекс Na₄[Fe(CH₃COO)₆] коричневого цвета.

В третью пробирку налейте пять капель раствора K₄[Fe(CN)₆]. Затем во вторую и третью пробирки добавьте по одной капле раствора сульфида натрия.

Что наблюдается? В какой пробирке выпадает осадок FeS? Почему? Сравните устойчивость комплексов K₄[Fe(CN)₆] и Na₄[Fe(CH₃COO)₆].

2 *Разрушение комплекса в результате образования нового комплекса.* Сначала получите комплекс Na₂[Co(CH₃COO)₄]. Для этого в две пробирки налейте по две капли раствора хлорида кобальта(II) и по 10 капель раствора ацетата натрия до появления ярко-розового цвета, обусловленного ионом [Co(CH₃COO)₄]²⁻.

Далее одну пробирку оставьте для сравнения цвета, а во вторую добавьте 10 капель раствора роданида калия до появления фиолетового цвета, обусловленного ионом [Co(SCN)₄]²⁻.

Напишите уравнения реакций и объясните, чем обусловлено разрушение данного комплексного иона и образование другого.

Опыт 7 РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1 К 2 см³ подкисленного раствора хлорида железа(III) добавьте такой же объем раствора гексацианоферрата(II) калия (K₄[Fe(CN)₆]). Каков цвет образующегося осадка гексацианоферрата железа(III)? Напишите молекулярное и ионное уравнения реакций.

2 Смешайте по 2 см³ растворов пероксида водорода и гидроксида калия и добавьте такое же количество гексацианоферрата(III) калия (K₃[Fe(CN)₆]). Тлеющей лучинкой докажите выделение кислорода. Напишите уравнение реакций, учитывая, что гексацианоферрат(III) калия восстанавливается до гексацианоферрата(II) калия. Укажите окислитель и восстановитель.

3 К 2–3 см³ раствора перманганата калия, подкисленного раствором серной кислоты, добавьте по каплям раствор гексацианоферрата(II) калия до обесцвечивания раствора. Напишите уравнение реакции, учитывая, что MnO₄⁻ восстанавливается до Mn²⁺, а гексацианоферрат(II) калия окисляется до гексацианоферрата(III) калия.

4 К 2–3 см³ раствора сульфата меди(II) прилейте по каплям раствор аммиака до полного растворения образующегося в начале осадка гидроксисульфата меди(II). В полученный раствор фиолетового цвета внесите 3–4 г силикагеля и тщательно перемешайте содержимое пробирки. При этом наблюдается изменение окраски раствора. Объясните это явление.

5 На предметное стекло микроскопа поместите каплю раствора антимоноата калия и крупинку сульфата натрия. Рассмотрите в микроскоп образовавшиеся кристаллы. Напишите уравнение реакции и зарисуйте форму кристаллов.

ТЕСТЫ

5 В каком из ответов написана комплексная соль?

1) (NH₄)₂ Fe(SO₄)₂; 2) Al(OH)SO₄;

3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; 4) Na_2HPO_4 .

6 Диаминтетрароданохромат(III) бария – какой соли это название соответствует?

- 1) $\text{Ba}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2$; 2) $\text{Cr}[\text{Ba}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_3$;
3) $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Cr}(\text{SCN})_3 \cdot 4\text{NH}_3$ 4) $\text{BaCr}(\text{SCN})_5$.

7 Заряд комплексного иона, о.ч. и координационное число комплексообразователя комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ равны

- 1) +2, +2, 4; 2) -2, +4, 6; 3) -2, +4, 4; 4) +2, +4, 2.

8 Выражение константы нестойкости комплексной соли $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ записана правильно

- 1) $K_{\text{н}} = [\text{Na}^+][[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-] / [\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]]$;
2) $K_{\text{н}} = [[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-] / [\text{Na}^+][[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-]$;
3) $K_{\text{н}} = [[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-] / [\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-]^2$;
4) $K_{\text{н}} = [\text{Ag}^+][\text{NO}_2^-]^2 / [[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-]$.

11 Чему равна концентрация ионов серебра в растворе комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ концентрацией 0,1 моль/дм³, содержащей кроме того 0,5 моль/дм³ аммиака ($K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,9 \cdot 10^{-8}$)

- 1) 0,5 моль/дм³; 2) 0,1 моль/дм³;
3) $2,36 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³; 4) $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.

12 Объем (н.у.) газообразного аммиака для растворения гидроксида меди(II) массой 8 г равен

- 1) 7,31 дм³; 2) 22,40 дм³; 3) 11,20 дм³; 4) 5,60 дм³.

13 Какая масса нитрата серебра потребуется для осаждения ионов хлора из 0,1 моль $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

- 1) 17,0 г; 2) 51,0 г; 3) 34,0 г; 4) 8,5 г.

14 Масса осадка, образовавшегося при взаимодействии 2 молей $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ с избытком раствора AgNO_3 равна

- 1) 108,0 г; 2) 143,5 г; 3) 53,5 г; 4) 287,0 г.

15 Чему равна концентрация ионов серебра в растворе комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ концентрацией 0,1 моль/дм³ в избытке аммиака с концентрацией 1 моль/дм³ ($K_{\text{н}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 5,9 \cdot 10^{-8}$)

- 1) $5,9 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³; 2) 1 моль/дм³;
3) $7,8 \cdot 10^{-15}$ моль/дм³; 4) $9,3 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³.

16 Какой объем 0,1 н. раствора AgNO_3 потребуется для осаждения связанного ионогенно хлора, содержащегося в 100 см³ 0,1 н. раствора комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

- 1) 0,1 см³; 2) 100 см³; 3) 10 см³; 4) 50 см³.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13

Получение и свойства дисперсных систем

Цель работы: знакомство с методами получения дисперсных систем, изучение влияния различных факторов на коагуляцию зелей.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками; колбы конические вместимостью 200 см³; пипетка вместимостью 1 см³; фотоэлектроколориметр (фотометр); фильтровальная бумага.

Растворы: перманганата калия – 1,5 %; тиосульфата натрия – 1 %; хлорида натрия – 0,01 М и 0,1 М;
хлорида цинка –
0,01 М; хлорида алюминия – 0,01 М; иодида калия – 0,05 М; нитрата серебра – 0,05 М;
азотной кислоты –
2 М.

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

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

Мицелла – это скопление правильно расположенных агрегатов, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами. На рис. 2 приведено строение мицеллы хлорида серебра в растворе, содержащем избыток хлорида калия.

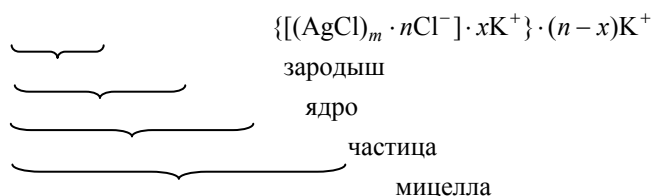


Рис. 2 Строение мицеллы хлорида серебра

Образование мицелл в коллоидных растворах описывается **правилом Панета-Фаянса**: на поверхности зародыша предпочтительно сорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку или образующие малорастворимые соединения (т.е. изоморфные ионы). Данные ионы называются **потенциалопределяющими**.

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

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

Коагуляционные свойства ионов подчиняются **правилу Шульце-Гарди**: количество электролита, введенного в раствор и способного вызвать коагуляцию данной дисперсной системы, обратно пропорционально заряду иона, разрушающего двойной электрический слой. Таким образом, чем выше заряд иона, тем меньше его потребуется, чтобы вызвать разрушение структуры коллоидного раствора, например, для коагуляции золя хлорида серебра в избытке хлорида калия соли алюминия потребуется меньше, чем соли кальция, и намного меньше, чем соли натрия.

Особым отличием коллоидных растворов от истинных является наблюдение **конуса Тиндаля** (или **эффекта Тиндаля**). Он заключается в следующем: при прохождении луча света через истинный раствор не наблюдается следа этого луча в объеме раствора, а при прохождении его через коллоидный раствор наблюдается видимый след луча хорошо видимый в темном помещении, как это показано на рис. 3.

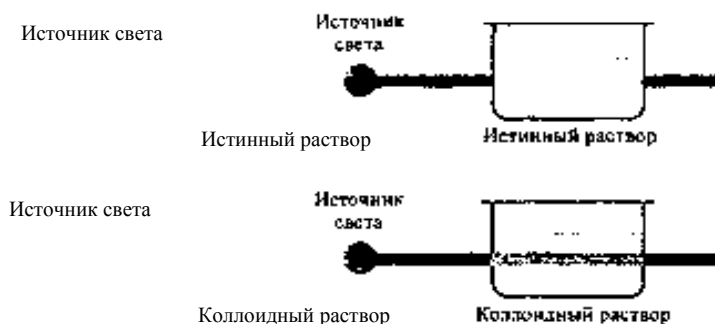


Рис. 3 Эффект Тиндаля

Таким способом доказывают отсутствие коллоидных частиц в растворах. Эффект Тиндаля используют в нефелометрическом анализе.

Опыт I ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ОКСИДА МАРГАНЦА(IV)

В коническую колбу пипеткой внесите 1 см^3 1,5 % раствора KMnO_4 и разбавьте дистиллированной водой до 100 см^3 . Затем по каплям при непрерывном перемешивании добавьте $1,5 \dots 2,0 \text{ см}^3$ 1% раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Дайте золю отстояться в течение 5 мин. Затем количественно поместите его в кювету ($l = 3 \text{ см}$). Определите оптическую плотность раствора по сравнению с чистым растворителем (дистиллированная вода) при $\lambda = 500 \text{ нм}$ (зеленый светофильтр). Если в растворе после отстаивания выпал осадок или эффект Тиндаля не наблюдается, то опыт следует повторить.

При описании результатов эксперимента следует использовать значение ПР MnO_2 и написать строение мицеллы, учитывая, что перманганат калия в избытке.

Опыт 2 ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ

Полученный в предыдущем опыте золь диоксида марганца разделите на три равные части и к каждой прибавьте 0,01М растворы NaCl , CaCl_2 и AlCl_3 соответственно до начала выпадения осадка. Запишите количества добавленных растворов и отобразите результаты опыта в виде графика в координатах $V_{\text{р-ра}} = f(z)$, где z – заряд иона коагулянта. Напишите уравнения реакций, происходящих при разрушении золя диоксида марганца.

Опыт 3 ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ИОДИДА СЕРЕБРА С РАЗНОИМЕННЫМИ ЗАРЯДАМИ ЧАСТИЦ

Налейте в пробирку $2-3 \text{ см}^3$ раствора иодида калия и из пипетки медленно добавьте 4 – 10 капель 0,05 М раствора нитрата серебра, все время сильно встряхивайте пробирку с раствором. Повторите опыт, налив в пробирку 1 см^3 раствора нитрата серебра той же концентрации, медленно добавьте при встряхивании 5 – 10 капель раствора иодида калия.

Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций получения иодида серебра. Изобразите схематически строение коллоидных частиц золя иодида серебра, полученных в первом случае с избытком нитрата серебра и во втором – с избытком иодида калия, учитывая, что заряд коллоидных частиц определяется тем ионом, который находился в избытке вначале образования коллоида.

Опыт 4 ЗАЩИТНЫЙ КОЛЛОИД

В пробирку налейте 6 см^3 дистиллированной воды, добавьте к ней по 1 см^3 растворов: 0,01 М нитрата серебра и азотной кислоты. Перемешайте раствор и разделите поровну в две пробирки. В одну из пробирок прибавьте 10 капель раствора желатина и тщательно взболтайте. Затем в обе пробирки добавьте по две капли раствора хлорида натрия. Что наблюдается?

Опыт 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ЗАРЯДА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО И КАПЕЛЬНОГО АНАЛИЗОВ

Определение знака заряда коллоидных частиц основано на том, что некоторые вещества, например бумага, шелк, стекло, песок и др., при погружении в воду заряжаются отрицательно. Если коллоидные частицы в растворе заряжены отрицательно, то они отталкиваются от фильтровальной бумаги и вместе с водой поднимаются вверх. Если же знак заряда коллоидных частиц положительный, то они притянутся к бумаге и осядут по ее краям.

а) Опустите полоски фильтровальной бумаги в пробирку с коллоидными растворами иодида серебра, полученными в оп.3 и оставьте на 1 час.

б) Нанесите на фильтровальную бумагу по капле тех же растворов иодида серебра. Определите в каждом случае знак заряда частиц, исходя из того, что при положительном заряде частиц капля золя на бумаге не расслаивается.

Сделайте вывод относительно заряда коллоидной частицы иодида серебра в случае избытка иодида калия и избытка нитрата серебра.

ТЕСТЫ

1 Чем отличаются коллоидный раствор от истинного

- 1) цветом; 3) размером частиц;
- 2) прозрачностью; 4) запахом.

2 Что такое коагуляция

- 1) укрупнение частиц; 3) разложение на ионы;
- 2) уменьшение размера; 4) выделение газообразного вещества.

3 Строение мицеллы

- 1) граница, диффузионный слой, ядро;
- 2) ядро, адсорбционный слой, диффузионный слой;
- 3) адсорбционный слой, ядро, гранула;
- 4) ядро, гранула, диффузионный слой.

4 Какова структура мицеллы коллоидного раствора, образованного добавлением к AgNO_3 избытка KCl

- 1) $\{m[\text{AgCl}] \cdot x\text{Cl}^-\} x\text{Cl}^-$;
- 2) $\{m[\text{AgCl}] \cdot x\text{K}^+\} x\text{K}^+$;
- 3) $\{m[\text{AgCl}] \cdot x\text{Cl}^-(n-x)\text{K}^+\}^- x\text{K}^+$;
- 4) $\{m[\text{AgNO}_3] \cdot x\text{NO}_3^-\} x\text{K}^+$.

5 Что является ядром мицеллы $\{m[\text{AgCl}]x\text{Ag}^+\}x\text{NO}_3^-$;

- 1) Ag^+ ; 2) NO_3^- ; 3) AgNO_3 ; 4) AgCl .

6 Какие частицы образуют диффузионный слой

- 1) Ag^+ ; 2) NO_3^- ; 3) AgNO_3 ; 4) AgCl .

7 В каком случае правильно написана мицелла кремниевой кислоты

- 1) $\{m\text{SiO}_2m\text{HSiO}_3^-(n-x)\text{H}^+\}^{x-} \cdot x\text{H}^+$;
- 2) $\{m[\text{H}_2\text{SiO}_3] \cdot n\text{H}^+\} n\text{H}^+$;
- 3) $\{m\text{SiO}_2 \cdot (n-x)\text{H}^+\} x\text{H}^+$;
- 4) $\{m[\text{H}_2\text{SiO}_3] \cdot n\text{HSiO}_3^-\} x\text{HSiO}_3^-$

8 Какое строение имеет мицелла при взаимодействии AgNO_3 с избытком KJ

- 1) $\{m[\text{AgJ}]n\text{J}^-\}^{-n} n\text{K}^+$;
- 2) $\{m[\text{AgJ}] \cdot (n-x)\text{K}^+\}^- x\text{K}^+$;
- 3) $\{m[\text{AgJ}] \cdot x\text{K}^+\}^{x+} \cdot x\text{J}^-$;
- 4) $\{m[\text{AgJ}] \cdot n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^- x\text{K}^+$.

9 Какое строение имеет мицелла при взаимодействии избытка AgNO_3 с KJ

- 1) $\{m[\text{AgJ}] \cdot n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^+ x\text{NO}_3^-$;
- 2) $\{m[\text{AgNO}_3] \cdot n\text{J}^-\}^{-n} x\text{Ag}^+$;
- 3) $\{m[\text{AgJ}] \cdot x\text{NO}_3^-\}^{x-} x\text{K}^+$;
- 4) $\{m[\text{AgNO}_3] \cdot n\text{K}^+\}^{n+} n\text{J}^-$.

10 Какое строение имеет мицелла при взаимодействии KOH с избытком FeCl_3

- 1) $\{m[\text{FeCl}_3] \cdot n\text{Cl}^-\}^{-n} n\text{K}^+$;
- 2) $\{\text{OH}\}_3 \cdot n\text{Cl}^-\}^{-n} n\text{K}^+$;

- 3) $\{m[\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot n\text{Fe}^{3+} 3(n-x)\text{Cl}^-\}^{3x-3x}\text{Cl}$;
 4) $\{m[\text{FeCl}_3] \cdot n\text{K}^+\}^{n+} n\text{Cl}^- m$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Цель работы: сравнение химической активности металлов. Составление схем гальванических элементов, изучение их работы и определение э.д.с.

Приборы и реактивы: потенциометр; медная, железная, оловянная, свинцовая и цинковая пластины; мерные колбы вместимостью 50 см³ – 2 шт.; мерные цилиндры вместимостью 10 см³ – 2 шт.; штатив с пробирками

Растворы: сульфата цинка – 0,05 М и 1 М; сульфата меди(II) – 0,1 М и 0,05 М; сульфата хрома(III) – 1 М; сульфатов железа(II), свинца(II), нитрата свинца(II), хлорида олова(II) – 0,5 н.; нитрата серебра – 0,01 М.

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

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



или с учетом гидратации ионов: $\text{Me} + m\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Me}^{n+} m\text{H}_2\text{O} + n\bar{e}$.

Этому равновесию соответствует определенный скачок потенциала, **называемый** равновесным **электродным потенциалом (E^0)**. Если концентрация электролита не равна 1 моль/дм³, то электродный потенциал можно вычислить по **уравнению Нернста**

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + (0,059 \lg c) / n,$$

где $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0$ – стандартный электродный потенциал. В; n – количество электронов в электродной реакции; c – активная концентрация ионов металла, моль/дм³.

Активная концентрация иона может быть рассчитана по формуле

$$a_{\text{Me}^{n+}} = c\gamma,$$

где c – молярная концентрация электролита, моль/дм³; γ – коэффициент активности иона.

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

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

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

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

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

Разность потенциалов катода ($E_{\text{к}}$) и анода ($E_{\text{а}}$) при силе тока во внешней цепи близкой к нулю составляет электродвижущую силу (э.д.с.) элемента

$$\text{э.д.с.} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Вычислив по уравнению Нернста потенциалы катода и анода, можно рассчитать теоретическое значение э.д.с. элемента.

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

Опыт 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ

В каждую из шести пробирок налейте по 2 см³ растворов: сульфата меди(II), цинка(II), железа(II), нитрата свинца(II), хлорида олова(II), нитрата серебра. Во все растворы, за исключением раствора сульфата меди(II), опустите на 2–3 мин. пластинки металлической меди. В какой пробирке медная пластинка покрылась налетом другого металла?

Аналогичные опыты проведите с железной, свинцовой, оловянной, цинковой пластинками, исключая в каждом опыте растворы солей этих металлов. Наблюдайте каждый раз, в каких пробирках происходит вытеснение металла из раствора его соли. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций с указанием перехода электронов. Какой из исследованных металлов самый активный? Какой металл наименее активен? Расположите все исследованные металлы в порядке убывания восстановительной активности. Под каждым металлом напишите значение стандартного потенциала, используя ряд напряжений металлов. Соответствует ли положение металла в экспериментальном ряду его положению в ряду стандартных электродных потенциалов?

Принимая электродный потенциал водородного электрода равным нулю, поместите его в экспериментальный ряд напряжений металлов и укажите какие из исследованных металлов могут вытеснять водород из разбавленных кислот (HCl, H₂SO₄).

Опыт 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ Э.Д.С. МЕДНО-ЦИНКОВОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Приготовьте 0,005 М раствор ZnSO₄ путем разбавления 0,05 М раствора этой соли и, соответственно, раствор 0,1 М CuSO₄ разбавлением 0,5 М раствора. Растворы готовьте следующим образом. Отмерьте пипеткой или мерным цилиндром рассчитанное количество раствора сульфата цинка, перенесите в мерную колбу вместимостью 50 см³, доведите дистиллированной водой до метки и перемешайте. Аналогично приготовьте и раствор сульфата меди. Растворы солей цинка и меди налейте отдельно в стаканчики вместимостью 50 см³.

Соберите гальванический элемент, как показано на рис. 4. Для этого погрузите цинковую пластину в раствор сульфата цинка, а медную — в раствор сульфата меди. Для замыкания внутренней цепи в виде изогнутой трубки с гелем, опустите в растворы солей. Электроды с к высокоомному входу потенциометра. Измерьте разность потенциалов соответствовать практическому значению э.д.с. элемента.

Рассчитайте теоретическое значение э.д.с. данного элемента по уравнению Нернста, учитывая, что коэффициент активности ионов сульфата цинка $\gamma = 0,48$, а коэффициент активности ионов сульфата меди $\gamma = 0,16$. Рассчитайте относительную ошибку опыта. Напишите схему уравнения электродных реакций.

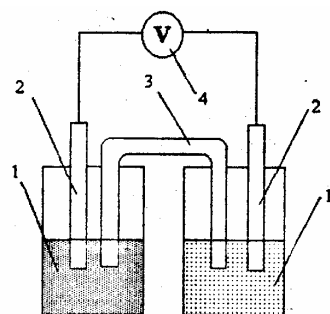


Рис. 4 Медно-цинковый гальванический элемент:
1 – стаканы с раствором электролита; 2 – электроды; 3 – солевой мостик; 4 – вольтметр

элемент, как показано на рис. 4. Для этого погрузите цинковую пластину в раствор сульфата цинка, а медную — в раствор сульфата меди. Для замыкания внутренней цепи в виде изогнутой трубки с гелем, опустите в растворы солей. Электроды с к высокоомному входу потенциометра. Измерьте разность потенциалов соответствовать практическому значению э.д.с. элемента.

Рассчитайте теоретическое значение э.д.с. данного элемента по уравнению Нернста, учитывая, что коэффициент активности ионов сульфата цинка $\gamma = 0,48$, а коэффициент активности ионов сульфата меди $\gamma = 0,16$. Рассчитайте относительную ошибку опыта. Напишите схему уравнения электродных реакций.

Опыт 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭДС КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Приготовьте 0,01 М раствора сульфата меди(II) из 0,05 М раствора. Для этого рассчитанное количество 0,05 М раствора сульфата меди(II) отмерьте пипеткой или мерным цилиндром, перенесите в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доведите до метки дистиллированной водой. В качестве второго раствора возьмите приготовленный в предыдущем опыте 0,1 М раствор сульфата меди(II). Оба раствора налейте в стаканчики вместимостью 50 см³ и соберите гальванический элемент, используя в качестве электродов две медные пластины. Измерьте практическое значение э.д.с. элемента. Рассчитайте потенциал медного электрода в растворе с меньшей концентрацией, учитывая, что коэффициент

циал медного электрода в растворе с меньшей концентрацией, учитывая, что коэффициент активности ионов для 0,01 М раствора сульфата меди(II) $\gamma = 0,43$. Потенциал медного электрода в 0,1 М растворе сульфата меди возьмите из первого опыта. Сопоставьте величины двух медных электродов. Определите анод и катод. Рассчитайте теоретическое значение э.д.с. Вычислите относительную ошибку опыта. Напишите схему гальванической цепи. Составьте уравнения реакций. Сделайте вывод о том, до каких пор возможна работа гальванического элемента.

ТЕСТЫ

- 11 Сульфат меди(II) реагирует по отдельности в растворе с веществами
1) Fe, Na₂S, KOH; 2) Ag, K₂CO₃, BaCl₂;
3) Zn, HNO₃, CaCO₃; 4) Al, KCl, KOH.
- 12 При добавлении к меди концентрированной серной кислоты наблюдается
1) выделение водорода;
2) выделение диоксида серы;
3) выделение сероводорода;
4) отсутствие взаимодействия.
- 13 В избытке хлора сожгли 0,1 моль железа и продукт растворили в 83,75 см³ воды. Образовался раствор с массовой долей (%) продукта, равной
1) 26,33; 2) 16,25; 3) 13,17; 4) 8,13.
- 14 В каком порядке выделяются из раствора ионы Cu²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Ag⁺.
1) Ag⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺; 2) Cu²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Ag⁺;
3) Mg²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ag⁺; 4) Cd²⁺, Mn²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Mg²⁺.
- 15 Никелевые пластинки опущены в водные растворы следующих солей: а) MgSO₄, б) NaCl, в) CuSO₄, г) AlCl₃, д) Pb(NO₃)₂. С какими из них она будет реагировать?
1) а, г; 2) а, в; 3) в, д; 4) б, д.
- 16 Чему равна масса цинковой пластинки, после того как она была опущена в раствор сульфата меди(II), если первоначально она имела массу 10 г.
1) 9,9; 2) 9,0; 3) 10,1; 4) 9,1.
- 17 Чему равна концентрация (моль/дм³) ионов цинка, если потенциал цинкового электрода на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала.
1) 0,39; 2) 0,71; 3) 0,30; 4) 0,50.
- 18 В каком случае правильно написана схема цинко-магниевого гальванического элемента
1) – Zn²⁺/Zn//Mg²⁺/Mg⁺ +; 2) – Zn/Zn²⁺//Mg/Mg²⁺ +;
3) – Mg²⁺/Mg // Zn²⁺/Zn +; 4) – Mg/Mg²⁺ // Zn²⁺/Zn +.
- 19 Чему равна э.д.с. свинцово-цинкового гальванического элемента ($E_{\text{Pb/Pb}^{2+}} = -0,13 \text{ В}$; $E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ В}$)
1) 0,76 В; 2) –0,13 В; 3) –0,89 В; 4) 0,63 В.
- 20 Чему равен электродный потенциал системы Ag⁺/Ag, если концентрация ионов серебра равна 0,1 моль/дм³
1) 0,80 В; 2) 0,74 В; 3) 0,62 В; 4) 0,69 В.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15

Электролиз.

Электрогравиметрическое определение меди

Цель работы: экспериментальное изучение процессов электролиза с инертными и растворимыми электродами. Ознакомление с электрогравиметрическим методом количественного определения содержания меди в растворе медного купороса (техн.).

Приборы и реактивы: электролизер с угольными электродами; выпрямитель тока; графитовые электроды; сушильный шкаф; аналитические весы; платиновые сетчатые электроды; химический стакан вместимостью 100, 250...300 см³; магнитная мешалка; эксикатор; мерный цилиндр вместимостью 10 и 25 см³.

Растворы: серной кислоты – 0,1 н.; азотной кислоты – 2 н.; сульфата меди(II) – 0,1 М и 5 %; иодида калия – 5 %; фенолфталеина; лакмуса; крахмала.

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

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

Процессы электролиза могут проходить с анодом растворимым или нерастворимым. При электролизе с растворимым анодом, металл, из которого сделан анод, непосредственно участвует в реакции окисления, т.е. отдает электроны и в виде ионов переходит в раствор или расплав электролита. Типичным случаем электролиза с растворимым анодом является электролиз водного раствора соли, содержащей ион металла, из которого изготовлен анод. Например, электролиз раствора с никелевым анодом:



реакция на катоде: $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$,

реакция на аноде: $\text{Ni}^{2+} - 2e^- = \text{Ni}^{2+}$.

Нерастворимые аноды сами не принимают непосредственное участие в окислительном процессе, а являются только переносчиками электронов. В качестве нерастворимых анодов могут быть использованы графит, инертные металлы, такие как платина, иридий и др. На нерастворимых анодах идет реакция окисления какого-либо восстановителя, находящегося в растворе.

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

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

В растворах, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов (стандартный потенциал которых отрицательнее, чем – 1,5 В), на катоде при электролизе выделяется только водород.

Примеры электролиза с нерастворимым анодом.

1 Электролиз раствора хлорида калия

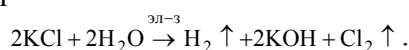


Под действием электрического поля ионы калия будут двигаться к катоду, но восстанавливаться не будут, так как электродный потенциал калия очень отрицателен ($E = -2,9$ В). В этом случае на катоде будет восстанавливаться водород из воды. На аноде будут окисляться ионы хлора:

на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$,

на аноде: $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2$.

Суммарная схема процесса электролиза:



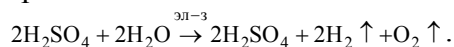
2 Электролиз раствора серной кислоты $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$.

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

на катоде: $4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2$;

на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4e^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

Суммарная схема процесса электролиза:



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

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

$$m = \frac{M_3}{F} I\tau,$$

где m – масса вещества, г; M_3 – эквивалентная масса, г/моль; I – сила тока, А; τ – время, с; F – число Фарадея, $F = 96\,500$ Кл/моль.

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

$$V = \frac{V_3}{F} I\tau,$$

где V – объем газа, дм^3 ; V_3 – эквивалентный объем газа, $\text{дм}^3/\text{моль}$.

Вследствие протекания побочных процессов масса вещества, выделяющегося при электролизе, обычно меньше теоретически вычисленной по закону Фарадея, т.е. выход по току (η) чаще всего менее 100 %. Поэтому масса вещества, выделившегося на электроде

$$m = \mathcal{E}_3 I\tau \eta \text{ или } m = M/n \cdot 96500 \cdot I\tau \eta,$$

где \mathcal{E}_3 – электрохимический эквивалент, г/моль; M – молярная масса вещества, выделившегося на электроде, г/моль; η – выход по току; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Электрогравиметрия находится на стыке электрохимического и гравиметрического методов анализа. Выделенный на электроде металл осаждают и взвешивают. Таким образом, определяют содержание металла в исследуемом растворе.

Известно два варианта электрогравиметрических методов анализа:

3) наиболее распространенный, применяется при определении макроколичества вещества. Выделение вещества происходит на электроде под действием источника постоянного тока.

4) метод внутреннего электролиза. Менее распространенный, применяется при определении микроколичеств вещества. В этом варианте постоянный ток возникает при погружении в раствор гальванической пары. Источник постоянного тока не требуется.

Электрогравиметрический метод широко применяется в аналитической практике, особенно при определении цветных металлов и их сплавов.

В качестве источника постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители. Разность потенциалов измеряется с помощью вольтметров, сила тока при помощи амперметров. Электролиз ускоряется при нагревании и перемешивании растворов.

При электрогравиметрических методах обычно применяют платиновые электроды (сетчатый катод и свернутый в спираль – анод).

Опыт 1 ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРА ИОДИДА КАЛИЯ

Закрепите электролизер, которым служит U-образная стеклянная трубка, на штативе. Налейте в него раствор иодида калия. Вставьте в оба отверстия трубки электроды и включите постоянный ток. Электролиз проводите 3...5 мин.

После этого добавьте в раствор катодного пространства несколько капель фенолфталеина, а в раствор анодного пространства – несколько капель раствора крахмала. Наблюдайте окрашивание раствора у катода и у анода. Какие процессы проходят на катоде и на аноде? Напишите уравнения реакций, происходящих на катоде и на аноде. Как изменился характер среды в растворе у катодного пространства.

Опыт 2 ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРА СУЛЬФАТА МЕДИ(II)

В электролизер налейте 5 % раствор сульфата меди(II). Опустите в него угольные электроды и включите ток, через 3...5 мин наблюдайте появление на одном из электродов красного налета меди. Выключите ток, поменяйте местами электроды. Снова пропустите электрический ток. Что происходит с красным налетом меди? Напишите уравнения реакций, происходящих на катоде и на аноде.

Опыт 3 ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Взвесьте на аналитических весах предварительно очищенный сетчатый платиновый электрод и запишите в журнал его массу (m_1).

Разбавьте анализируемый 0,1М раствор (20 см^3) CuSO_4 до 200 см^3 и перенесите в стакан. Добавьте к нему 5 см^3 раствора HNO_3 . Установите стакан на магнитную мешалку и погрузите в него магнит. Плавно опустите электроды в электролит так, чтобы они не соприкасались с дном и стенками стакана. Уровень жидкости должен быть на 1...1,5 см ниже верхнего края катода. Включите ток и установите на клеммах электродов напряжение 2,0...2,5 В.

Наиболее точные результаты получаются при медленном осаждении меди без нагревания и перемешивания раствора. Поэтому к нагреванию анализируемого раствора прибегают после того, как основная масса меди выделится из электролита.

Температура нагретого электролита не должна превышать 50...70 °С. В процессе электролиза поддерживайте напряжение 2,0...2,5 В и силу тока 0,5 А.

По мере осаждения меди раствор обесцвечивается, а катод окрашивается в оранжево-красный цвет. Выделившаяся медь должна плотно держаться на катоде. Электролиз ведите приблизительно один час (до полного обесцвечивания раствора). Для проверки полноты осаждения меди в стакан прибавьте 20...25 см^3 дистиллированной воды и продолжайте электролиз еще 10 мин. Если на свежепогруженной части катода не будет наблюдаться выделение меди, то электролиз считайте законченным. Отключите магнитную мешалку. Не выключая тока, поднимите электрододержатель, промойте электроды погружением (2–3 раза) в стакане с дистиллированной водой и только после этого выключайте ток. Возьмите катод за его верхнюю часть на расстоянии 1 см от края и, отвернув винт зажима, снимите катод. Промойте электрод спиртом, сушите в течение непродолжительного времени в сушильном шкафу при 80 °С, охладите в эксикаторе и взвесьте на аналитических весах (m_2).

По окончании определения погрузите электроды в горячую разбавленную азотную кислоту для растворения меди. Промойте сначала водопроводной, потом дистиллированной водой и сполосните спиртом. Высушите в сушильном шкафу. Высушенный катод хранят в эксикаторе.

Содержание в растворе меди (m_{Cu}) равно $m_2 - m_1$, г.

Рассчитайте абсолютную, относительную ошибки и выход по току.

ТЕСТЫ

1 Продукты электролиза расплава смеси $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ – это ...(H_2 , Na, O_2 , Cl_2). Выберите продукты, в ответе укажите их формулы.

1) Na, Cl_2 ; 2) H_2, Cl_2 ; 3) H_2 , Na; 4) H_2 , O_2 .

2 При электролизе раствора хлорида меди(II) на катоде выделился металл массой 3,2 г, а на аноде – газ объемом (в дм^3 , н.у.) ...

1) 0,28; 2) 0,56; 3) 1,12; 4) 2,24.

3 Калий можно получить электролизом ...

1) раствора KCl ;

2) раствора KNO_3 ;

3) расплава KCl ;

4) расплава смеси KCl и MgCl_2 .

4 Алюминий в промышленности получают ...

1) обезвоживанием алюмокалиевых квасцов;

2) электролизом расплава боксита в криолите;

3) методом алюминотермии;

4) восстановлением глины кальцием.

- 5 Продуктами электролиза расплава смеси NaF и KCl будут ...
 1) Na, Cl₂; 2) K, Cl₂; 3) Na, F₂; 4) K, F₂.
- 6 Электролизом водного раствора NaCl получают одновременно ...
 1) натрий и водород;
 2) хлор и водород;
 3) гидроксид натрия, кислород и водород;
 4) хлор, водород и гидроксид натрия.
- 7 Чему равна масса водорода, образующегося при прохождении тока 3 А в течение часа через раствор NaNO₃
 1) 0,112 г; 2) 1,12 г; 3) 2,24 г; 4) 0,56 г.
- 8 Какие вещества выделяются и образуются при электролизе водного раствора KNO₃ на катоде
 1) O₂ и HNO₃; 2) H₂ и KOH; 3) O₂ и H₂; 4) HNO₃ и KOH.
- 9 Какие вещества образуются при электролизе водного раствора CuSO₄
 1) Cu, H₂, O₂; 2) Cu, O₂, SO₂; 3) Cu, H₂, H₂SO₄; 4) Cu, O₂, H₂SO₄.
- 10 Какая масса H₂SO₄ образуется в анодном пространстве при электролизе Na₂SO₄, если на аноде выделился O₂ объемом 1,12 дм³(н.у.)
 1) 49 г; 2) 98 г; 3) 9,8 г; 4) 4,9 г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16

КОРРОЗИЯ

Цель работы: экспериментальное изучение процессов, протекающих при химической и электрохимической коррозии. Знакомство с различными методами защиты от коррозии.

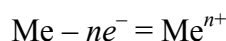
Приборы и реактивы: штатив с пробирками; пластинка стали; кусочки цинка; алюминия и свинца; оцинкованное и луженое железо; медная проволока.

Растворы: серной кислоты – 0,2 н.; сульфата меди – 0,5 н.; уксусной кислоты – 0,5 н.; иодида калия – 0,5 н.; хлорида натрия – 3 %; красной кровяной соли – 0,5 н.; ферроксииндикатора.

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

В ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ – РАБОТА КОРОТКОЗАМКНУТЫХ МИКРО- ИЛИ МАКРОГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (КОРРОЗИОННЫХ ГАЛЬВАНОПАР). ПРИЧИНАМИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ГАЛЬВАНОПАР МОГУТ СЛУЖИТЬ, НАПРИМЕР: КОНТАКТ ДВУХ МЕТАЛЛОВ, СОПРИКАСАЮЩИХСЯ С РАСТВОРОМ ЭЛЕКТРОЛИТА, ПРИМЕСИ В МЕТАЛЛАХ, КОНТАКТ МЕТАЛЛА С ЕГО ОКСИДОМ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА И ДР.

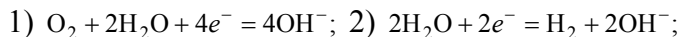
На участках с более отрицательными значениями потенциалов, являющихся анодами, протекает процесс окисления металла по механизму



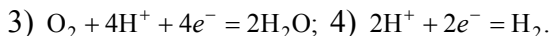
С ПЕРЕХОДОМ ИОНОВ МЕТАЛЛА В РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА И ВОЗНИКНОВЕНИЕМ НЕКОМПЕНСИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ. ЭТИ ЭЛЕКТРОНЫ САМОПРОИЗВОЛЬНО ПЕРЕХОДЯТ НА УЧАСТКИ С БОЛЕЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ

(КАТОДНЫЕ УЧАСТКИ), СМЕЩАЮТ ИХ ПОТЕНЦИАЛ И ТЕМ САМЫМ ОБУСЛОВЛИВАЮТ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАКИХ-ЛИБО ОКИСЛИТЕЛЕЙ (ДЕПОЛЯРИЗАТОРОВ). В БОЛЬШИНСТВЕ СЛУЧАЕВ КАТОДНЫМИ ДЕПОЛЯРИЗАТОРАМИ ЯВЛЯЮТСЯ РАСТВОРЕННЫЙ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОРОД ВОЗДУХА ИЛИ ИОНЫ ВОДОРОДА, КОТОРЫЕ ВОССТАНАВЛИВАЮТСЯ НА КАТОДЕ ПО УРАВНЕНИЯМ:

в нейтральных и щелочных средах:

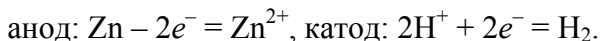


в кислых средах:

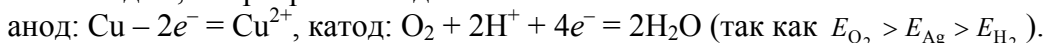


Принципиальная возможность протекания процесса электрохимической коррозии определяется соотношением $E_k > E_a$, т.е. для электрохимического окисления металла (анода) необходимо присутствие окислителя-деполяризатора, равновесный потенциал которого более положителен по сравнению с потенциалом металла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

Для определения катодного процесса необходимо сравнить потенциал корродирующего металла (анода) в данных условиях с равновесным потенциалом водородного или кислородного электродов. Если $E_{Me} < E_{H_2}$, на катоде в основном восстанавливается водород по реакциям 2 или 4. Если $E_{O_2} > E_{Me} > E_{H_2}$, на катоде восстанавливается только кислород по реакциям 1 или 3. Например, при контакте цинка с медью в водном растворе HCl возникает коррозионная гальванопара, в которой анодом является цинк, а катодом медь. Так как $E_{Zn} < E_{H_2}$, на аноде и катоде протекают следующие процессы:



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



Опыт I КОРРОЗИЯ, ВОЗНИКАЮЩАЯ ПРИ КОНТАКТЕ

двух различных металлов

Налейте в пробирку 10 капель раствора серной кислоты и поместите кусочек цинка. Что наблюдается? Опустите в пробирку медную проволоку. Отметьте, выделяются ли пузырьки водорода на поверхности проволоки. Коснитесь медной проволокой кусочка цинка и наблюдайте изменение скорости выделения водорода. На каком металле выделяется водород? Объясните наблюдения и составьте схему гальванопары. Напишите уравнения всех процессов.

Опыт 2 КОРРОЗИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛИЧНОГО ДОСТУПА КИСЛОРОДА К ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА (АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ)

Очистите стальную пластинку наждачной бумагой. На чистую поверхность нанесите каплю специального раствора (ферроксилиндикатора). Через 10...15 мин наблюдайте появление синей окраски в центре капли и розовой по окружности. Составьте схему действия гальванопары, возникающей в результате различного доступа кислорода. Чем вызвано появление розовой окраски у краев и синей в центре?

Катодные участки с более положительными потенциалами возникают возле краев капли, куда легче проникает кислород. Анодные участки, с более отрицательными потенциалами, возникают на неокисленной поверхности металла, защищенной слоем раствора электролита ближе к центру капли, раствор ферроксилиндикатора содержит фенолфталеин (индикатор на гидроксид-ионы) и красную кровяную соль (индикатор на ионы двухвалентного железа – синее окрашивание). Напишите уравнения всех реакций, протекающих при атмосферной коррозии.

Опыт 3 АКТИВИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ХЛОРА НА КОРРОЗИЮ

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

Поместите в две пробирки по кусочку алюминия и по 10 капель 0,5 н. раствора сульфата меди и по три капли 0,2 н. раствора серной кислоты. В одну пробирку добавьте три капли раствора хлорида натрия. Наблюдайте выделение меди на поверхности алюминия в виде красно-бурого налета и, вследствие этого, обесцвечивание раствора. Наблюдайте также образование пузырьков водорода. В какой пробирке эти процессы протекают интенсивнее? Составьте схемы возникающих гальванопар. Напишите уравнения реакций катодных и анодных процессов. Сделайте вывод об активирующем действии ионов хлора.

Опыт 4 АНОДНЫЕ И КАТОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Налейте в пробирку по 10 – 15 капель раствора хлорида натрия и по 1–2 капли красной кровяной соли. Поместите в одну пробирку кусочек оцинкованного, в другую – луженого железа. Наблюдайте за изменением окраски растворов. Учтите, что красная кровяная соль образует с ионами Fe^{2+} соединение синего цвета. Как происходит коррозия? Что подвергается коррозии в каждом случае: железо или покрытие? Сделайте вывод об этом по появлению синей окраски. Составьте схемы гальванопар и напишите уравнения реакций, протекающих при коррозии в обоих случаях.

Опыт 5 ПРОТЕКТОРНАЯ ЗАЩИТА

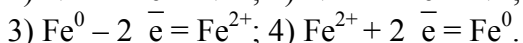
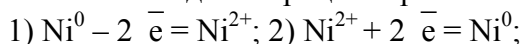
В две пробирки налейте по 10 капель CH_3COOH и по две капли иодида калия. В одну пробирку опустите кусочек свинца, в другую – свинец в контакте с цинком. Отметьте, в какой пробирке быстрее появляется желтое окрашивание (иодид свинца(II)). Составьте схему гальванопары. Объясните результаты опыта.

ТЕСТЫ

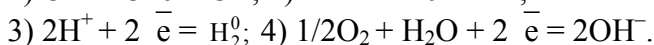
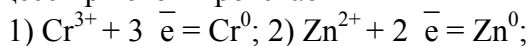
- 1 Каким анодным или катодным покрытием является цинк по отношению к железу
1) анодным; 2) катодным; 3) нейтральным; 4) процесс не происходит.
- 2 Какой анодный процесс происходит при атмосферной коррозии луженого железа
1) $\text{Sn}^0 - 2 \bar{e} = \text{Sn}^{2+}$; 2) $\text{Fe}^0 - 2 \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;
3) $\text{Pb}^0 - 2 \bar{e} = \text{Pb}^{2+}$; 4) $\text{Cu}^0 - 2 \bar{e} = \text{Cu}^{2+}$.
- 3 Какой анодный процесс будет протекать при коррозии пары магний-никель
1) $\text{Mg}^0 - 2 \bar{e} = \text{Mg}^{2+}$; 2) $\text{Ni}^0 - 2 \bar{e} = \text{Ni}^{2+}$;
3) $\text{Mg}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Mg}^0$; 4) $\text{Ni}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Ni}^0$.
- 4 Какой катодный процесс протекает при атмосферной коррозии оцинкованного железа
1) $\text{Fe}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Fe}^0$; 2) $\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} = \text{Zn}^0$;
3) $2\text{H}^+ + 2 \bar{e} = \text{H}_2$; 4) $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} = 2\text{OH}^-$.
- 5 Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие
1) анодное; 2) нейтральное; 3) никакое; 4) катодное.
- 6 В каком случае быстрее образуется ржавчина, если железная пластинка покрыта оловом или медью
1) медью; 2) оловом; 3) одинаково; 4) ржавчина не образуется.
- 7 Почему чистое железо корродирует медленнее, чем техническое
1) корродирует одинаково; 2) из-за наличия углерода;
3) из-за наличия примесей; 4) из-за отсутствия примесей.
- 8 Какой металл целесообразно выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля

1) никель; 2) кобальт; 3) цинк; 4) алюминий.

9 Какой анодный процесс протекает при атмосферной коррозии пары никель-железо



10 В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку, покрытую хромом. Какой катодный процесс при этом протекает



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17

АЛЮМИНИЙ. СОЕДИНЕНИЯ БОРА И АЛЮМИНИЯ

Цель работы: изучение свойств алюминия и соединений бора и алюминия.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками; спиртовка; платиновая проволока; предметные стекла; фарфоровая ступка; тетраборат натрия; нитрат кобальта(II); сульфат хрома(III); микроскоп; алюминиевая проволока и стружка; водяная баня; воронка; складчатый фильтр; краситель (чернила).

Растворы: серной кислоты – 1 М; тетрабората натрия (бура) – 0,5 н.; гидроксида натрия – 2 н.; соляной кислоты – 2 н.; азотной кислоты – 2 н.; хлорида и сульфата алюминия; сульфата и хлорида меди(II) – 0,5 н.; нитрата ртути(II) – 2 н.; фенолфталеина; лакмуса.

Опыт 1 ГИДРОЛИЗ ТЕТРАБОРАТА НАТРИЯ

В пробирку налейте 2–3 см³ 0,5 н раствора тетрабората натрия и несколько капель раствора фенолфталеина. Как изменился цвет индикатора? Почему? Напишите уравнения реакций ступенчатого гидролиза тетрабората натрия, учитывая, что в результате первой степени гидролиза образуется ортоборная кислота и метаборат натрия (NaBO_2), по второй степени – ортоборная кислота и гидроксид натрия.

Опыт 2 ПОЛУЧЕНИЕ «ПЕРЛОВ» БУРЫ

Метабораты некоторых металлов характерно окрашены и их растворы в расплавленной буре образуют цветные стекла, называемые перлами:

а) получение перла $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$

На предметное стекло положите несколько кристалликов буры и рядом на некотором расстоянии немного растертого в порошок нитрата кобальта(II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$). Нагрейте в пламени спиртовки платиновую проволоку с ушком на конце и прикоснитесь ею к кристалликам буры. Снова нагрейте проволоку с кристалликами буры до сплавления их в прозрачную стекловидную массу. Слегка охлажденной каплей осторожно коснитесь порошка нитрата кобальта(II), чтобы захватить очень малое количество соли. Затем снова нагрейте проволоку в пламени спиртовки до получения однородной стекловидной массы. Охладите перл и отметьте его окраску.

Напишите уравнение реакций разложения тетрабората натрия на метаборат натрия и борный ангидрид, взаимодействия борного ангидрида с нитратом кобальта(II), протекающего с образованием метабората кобальта и оксида азота(V). Напишите общее уравнение взаимодействия буры с нитратом кобальта(II).

После опыта платиновую проволоку очистите, для чего легким постукиванием раздробите перл, промойте ее в соляной кислоте и прокалите проволоку в пламени спиртовки;

б) получение перла $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$

Повторите предыдущий опыт заменив нитрат кобальта(II) сульфатом хрома(III). Напишите уравнения реакций разложения тетрабората натрия и взаимодействия борного ангидрида с сульфатом хрома(III). Напишите общее уравнение реакции взаимодействия сульфата хрома(III) с бурой. Очистите проволоку как указано выше.

Опыт 3 ОТНОШЕНИЕ АЛЮМИНИЯ К КИСЛОРОДУ ВОЗДУХА И ВОДЕ

а) Алюминиевую проволоку длиной 8 см очистите наждачной бумагой и опустите один конец в пробирку с водой. Происходит ли выделение водорода?

б) Алюминиевую проволоку из предыдущего опыта опустите на 2 мин. в раствор нитрата ртути(II), затем протрите куском фильтровальной бумаги и опустите один конец проволоки в пробирку с водой. Наблюдается ли выделение водорода в этом случае и происходит ли окисление поверхности проволоки на воздухе? Напишите уравнения реакций.

Опыт 4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ

с разбавленными кислотами

В три пробирки налейте по 1–2 см³ разбавленных растворов кислот: серной, соляной и азотной. Внесите в каждую пробирку по кусочку алюминиевой стружки (опыт с азотной кислотой проводите под тягой!). Сравните активность взаимодействия алюминия с этими кислотами. Нагрейте растворы на водяной бане. Что наблюдается? Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с азотной кислотой? Напишите уравнения проделанных реакций. Исходя из положения алюминия в электрохимическом ряду напряжений и величины его нормального электродного потенциала, объясните возможность взаимодействия алюминия с разбавленными растворами серной и соляной кислот.

Опыт 5 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ СО ЩЕЛОЧЬЮ

В пробирку с алюминиевой стружкой добавьте 1–2 см³ дистиллированной воды. Нагрейте пробирку на водяной бане. Наблюдается ли выделение водорода? В пробирку добавьте 1–2 см³ раствора гидроксида натрия, при этом наблюдается интенсивное выделение водорода. Дайте объяснение, почему алюминий не реагирует с водой, но вступает во взаимодействие с раствором щелочи. Напишите уравнение реакции растворения алюминия в щелочи с участием воды.

Опыт 6 ВЛИЯНИЕ ХЛОР-ИОНОВ НА КОРРОЗИЮ АЛЮМИНИЯ

В две пробирки поместите по кусочку алюминия и добавьте в них по 1–2 см³ растворов: в одну — сульфата меди(II), в другую — хлорида меди(II). Отметьте, что в первой пробирке алюминий остается почти без изменения, в то время как во второй он быстро покрывается налетом меди. Усиление коррозии алюминия объясняется присутствием в растворе хлор-ионов, являющихся сильными активаторами этого процесса. Напишите уравнение реакции взаимодействия алюминия с раствором хлорида меди(II).

Опыт 7 ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ, ЕГО ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

а) Взаимодействие гидроксида алюминия с кислотами и щелочами

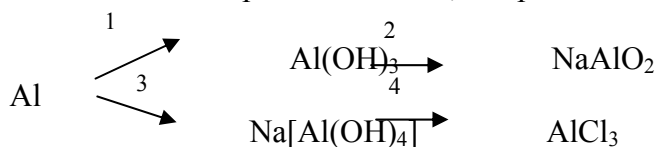
В две пробирки внесите по 1–2 см³ раствора сульфата алюминия и по каплям добавьте раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида алюминия. К полученному осадку добавьте растворы: в одну — соляной кислоты, в другую — гидроксида натрия до растворения осадка. Напишите уравнения реакций получения гидроксида алюминия и его растворения в кислоте и щелочи, учитывая, что при взаимодействии гидроксида алюминия со щелочью образуется комплексный ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

б) Адсорбционные свойства гидроксида алюминия

В пробирку поместите 3 – 5 см³ раствора сульфата алюминия и осторожно, избегая избытка приливаемого реактива, добавьте раствор гидроксида натрия. Отфильтруйте образующийся осадок гидроксида алюминия и промойте его водой на фильтре. Профильтруйте через осадок подкрашенную воду (можно подкрасить чернилами), при этом краска адсорбируется, в фильтрат пройдет прозрачная бесцветная жидкость.

ТЕСТЫ

1 Укажите номер этапа в схеме, где реакцию проводят при сплавлении



1) 4; 2) 3; 3) 2; 4) 1.

2 Готовят концентрированный раствор хлорида алюминия и вносят туда цинковые опилки. Наблюдают выделение газа. В ответе укажите абсолютную плотность этого газа (г/м^3 , н.у.)

1) 44; 2) 89; 3) 72; 4) 51.

3. Масса (в г) 15 % раствора хлорида алюминия, необходимая для приготовления 450 г 6 % раствора, равна

1) 47,64; 2) 153,00; 3) 180,00; 4) 497,00.

4 Лакмус окрашивает в красный цвет раствор только второй соли для набора

1) хлорид цинка(II), хлорид алюминия;

2) сульфат калия, сульфат алюминия;

3) сульфат бериллия, сульфат цинка(II);

4) сульфат цезия, сульфат натрия.

5 Алюминий будет выделять водород из насыщенного раствора

1) CaCl_2 ; 2) Na_2CO_3 ; 3) CaSO_4 ; 4) NaNO_3 .

6 Масса (г) 12 % раствора сульфата алюминия, в которой следует растворить 10 г сульфата алюминия, чтобы получить 17 % раствор, равна

1) 34; 2) 142; 3) 166; 4) 200.

7 Масса (г) порции AlCl_3 , в которой содержится $6,02 \cdot 10^{24}$ атомов хлора равна:

1) 500; 2) 445; 3) 440; 4) 600.

8 На титрование технической буры массой 0,2298 г израсходовано $10,60 \text{ см}^3$ 0,106 М раствора HCl . Содержание $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в образце (ω, %) равно

1) 92,24; 2) 81,56; 3) 95,78; 4) 87,67.

9 На титрование раствора, содержащего 0,8750 г буры, требуется $20,40 \text{ см}^3$ 0,212 н. раствора HCl . Массовая доля $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ω, %) в ее загрязненном образце равна:

1) 96,7; 2) 88,5; 3) 94,2; 4) 87,6.

10 Масса (г) навески $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна для приготовления $0,5 \text{ дм}^3$ 0,1 М раствора

1) 15,0568; 2) 21,7895; 3) 17,5643; 4) 19,0685.

Лабораторная работа 18

УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ

Цель работы: изучение свойств углерода и кремния, их соединений. Закрепление навыков составления уравнений реакций гидролиза солей.

Приборы и реактивы: аппарат Киппа; штатив с пробирками; тигель; асбестовая сетка; фильтровальная бумага (листы и фильтры); микрошпатель; стеклянная палочка; газоотводная трубка с пробкой; уголь активированный древесный (порошок); порошок магния; порошок оксида меди(II); мел; спиртовка; кварцевый песок.

Растворы: хлорида кальция – 1 н.; хлорида бария – 1 н.; карбоната натрия – 0,1 и 1,0 н.; гидрокарбоната натрия – 0,1 н.; хлорида аммония – 1 н.; сульфата меди (II) – 1 н.; метасиликата натрия – 2 н. и 0,1 н.; уксусной кислоты – 1 н.; соляной кислоты – 2 н. и 4 н.; гидроксида натрия 2 н.; известковой воды; лакмуса; фенолфталеина; фуксина.

Опыт 1 АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЯ

В пробирку до половины объема налейте светло-розовый раствор фуксина, добавьте микрошпатель порошка активированного угля. Плотно закройте пробирку и энергично встряхивайте ее 2–3 мин. Смесь профильтруйте через бумажный фильтр. Отметьте обесцвечивание раствора за счет адсорбции молекул красящего вещества углем из раствора.

Опыт 2 ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА. ВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕМ ОКСИДА МЕДИ

На листе фильтровальной бумаги смешайте 1 микрошпатель порошка оксида меди с 2 микрошпателями порошка угля. Смесь поместите в пробирку, наклонно укрепленную в штативе. В течение 10 – 14 мин нагрейте смесь. Охладите пробирку и после охлаждения высыпьте содержимое на фильтровальную бумагу, отметьте цвет продукта и блестящий налет на стенках пробирки. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3 ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И растворение его в воде

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

Опыт 4 ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И изучение их свойств

а) *получение малорастворимых карбонатов кальция и бария*

В первую пробирку внесите 3 капли раствора хлорида кальция, в другую – 3 капли раствора хлорида бария, затем в каждую добавьте по 2–3 капли 1 н. раствора карбоната натрия. Отметьте выпадение осадков и их окраску. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Полученные осадки сохраните для следующего опыта.

б) *отношение карбонатов к кислотам*

К осадкам, полученным в предыдущем опыте, добавьте по 5–6 капель раствора уксусной кислоты. Что наблюдается? Напишите уравнения соответствующих реакций.

в) *термическое разложение карбонатов*

В пробирку поместите 2 микрошпателя сухого карбоната кальция, закрепите ее горизонтально в штативе, закрыв пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с известковой водой. Нагрейте пробирку над пламенем газовой горелки. Что происходит с известковой водой? Объясните это явление, написав уравнения реакций разложения карбоната кальция и взаимодействия выделяющегося газа с известковой водой.

г) *гидролиз карбоната и гидрокарбоната натрия*

В две пробирки внесите по 3–4 капли раствора нейтрального лакмуса. В одну добавьте 2–3 капли раствора гидрокарбоната натрия, в другую – такое же количество раствора карбоната натрия. Отметьте различие в окраске лакмуса. Раствор, какой соли, подвергается гидролизу в большей степени? Напишите уравнения реакций гидролиза солей в молекулярном и ионном виде.

Опыт 5 ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЯ

На листе фильтровальной бумаги смешайте 3 микрошпателя диоксида кремния (кварцевого песка) и 4–5 микрошпателей порошка магнезия. Смесь тщательно перемешайте стеклянной палочкой и перенесите в фарфоровый тигель. Осторожно нагрейте тигель, установленный на асбестовой сетке, на пламени газовой горелки до разогревания смеси.

К спекшейся массе в тигле, состоящей из кремния, оксида магнезия и силицида магнезия, добавьте 8 – 10 капель 4 н. раствора соляной кислоты. Отметьте самовоспламенение выделяющегося силана SiH_4 , образование белого дыма диоксида кремния и цвет порошка кремния, оставшегося на дне тигля (сохраните для следующего опыта). Напишите уравнения происходящих реакций.

Опыт 6 ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ

В тигель с кремнием, полученным в предыдущем опыте, добавьте 5-6 капель раствора гидроксида натрия. Наблюдайте растворение кремния, напишите уравнение реакции, коэффициенты в уравнении расставьте методом электронного баланса.

Опыт 7 ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЯ МЕТАКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

В пробирку внесите 4 капли метасиликата натрия, затем 6–7 капель 2 н. раствора соляной кислоты. Пробирку встряхните, наблюдайте образование геля метакремниевой кислоты. Напишите уравнение реакции получения метакремниевой кислоты H_2SiO_3 .

Опыт 8 ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ МЕТАКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И изучение их свойств

а) Получение малорастворимых силикатов

В две пробирки внесите по 3–4 капли следующих растворов: в первую – хлорида кальция, во вторую – сульфата меди(II). Добавьте в каждую пробирку по 2–3 капли 2 н. раствора метасиликата натрия. Отметьте цвет осадков. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

б) Гидролиз метасиликата натрия

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

Во вторую пробирку добавьте 4–5 капель раствора хлорида аммония. Напишите уравнения реакций гидролиза метасиликата натрия в чистой воде и с добавлением хлорида аммония.

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

ТЕСТЫ

- 1 Фенолфталеин окрашивает раствор только второй соли в малиновый цвет для набора
1 карбонат калия, нитрат цинка(II);
2 нитрат бария, метасиликат натрия;
3 ортофосфат калия, карбонат натрия;
4 хлорид рубидия, хлорид аммония.
- 2 Средняя молярная масса (г/моль) смеси 0,5 моль CO и 0,5 моль CO₂ равна
1) 22; 2) 28; 3) 36; 4) 44.
- 3 При сгорании 30 г антрацена получено 53,2 дм³ (н.у.) CO₂. Массовая доля (ω, %) углерода в антрацене составит:
1) 90; 2) 95; 3) 35; 4) 83.
- 4 Метилловый эфир уксусной кислоты и метилацетат являются
1) структурными изомерами;
2) геометрическими изомерами;
3) гомологами;
4) одним и тем же веществом.
- 5 Оксид углерода(IV) выделяется при добавлении к раствору карбоната натрия
1) хлорида железа(III); 2) хлорида кальция;
3) сульфата калия; 4) нитрата бария.
- 6 Объем кислорода (дм³, н.у.), необходимый для получения 40 % формалина массой 1,5 кг окислением метанола, составляет
1) 112; 2) 56; 3) 336; 4) 224.
- 7 1-бромпропан можно превратить в 2-бромпропан последовательным действием реагентов
1) спиртовой раствор гидроксида калия; бромоводород;

- 2) водный раствор гидроксида калия; бром;
- 3) серная кислота (концентрированная); бромоводород;
- 4) натрий; бром (облучение).

8 Карбонат натрия очищают от метасиликата натрия в растворе действием

- 1) хлороводорода; 2) диоксида серы;
- 3) хлорида кальция; 4) диоксида углерода.

9 Для обесцвечивания пропилена объемом $0,56 \text{ дм}^3$ (н.у.) необходимо взять бромную воду с массовой долей брома 1,6 % массой (в г)

- 1) 112; 2) 56; 3) 250; 4) 224.

10 Углеводород, тяжелее воздуха, обесцвечивает раствор перманганата калия, полимеризуется, присоединяет водород, при взаимодействии с водой образуется спирт – это

- 1) этилен; 2) пропилен; 3) пропан; 4) этан.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 19

СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА И МАРГАНЦА

Цель работы: экспериментальное изучение свойств соединений хрома и марганца. Закрепление навыков составления уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием этих соединений.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками; спиртовка; висмутат натрия; соль Мора ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); дихромат аммония; диоксид свинца или свинцовый сурик; диоксид марганца; нитрит натрия; стеклянные палочки.

Растворы: сульфата хрома(III), хромата калия, сульфата железа(II) – 0,25 М; азотной кислоты – 2 М; серной кислоты – 0,25 М; соляной кислоты – 2 М; гидроксида натрия – 0,5 М; дихромата калия, сульфата марганца – 0,5 н.

Опыт 1 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА ХРОМА(III)

В две пробирки налейте раствор сульфата хрома(III) и добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Испытайте отношение полученного осадка гидроксида хрома(III) к кислоте и избытку щелочи. Для чего налейте раствор в две пробирки и добавьте растворы; в одну – соляной кислоты, в другую – гидроксида натрия до растворения осадка.

Напишите уравнения проделанных реакций, учитывая, что при растворении гидроксида хрома(III) в щелочи образуется комплексный анион $[\text{Cr}(\text{OH})_4]$. Сделайте вывод о кислотно-основных свойствах гидроксида хрома(III).

Опыт 2 ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА(III)

К раствору соли хрома(III) добавьте 2–3 капли раствора серной или азотной кислот и несколько кристалликов NaBiO_3 . Тщательно перемешайте содержимое пробирки и слегка нагрейте. Охладите раствор до полного выделения избытка NaBiO_3 в виде осадка. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции и отметьте цвет раствора, обусловленный присутствием дихромат-ионов.

Опыт 3 ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИХРОМАТА АММОНИЯ

В сухую пробирку насыпьте примерно 1/4 часть измельченных кристаллов дихромата аммония, закрепите ее в штативе наклонно, отверстием от себя и других работающих в лаборатории. Осторожно нагрейте верхний слой соли до начала реакции, а затем нагревание прекратите. Опыт проводить под тягой! Напишите уравнение проделанной реакции.

Опыт 4 ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИХРОМАТА КАЛИЯ

К раствору дихромата калия, подкисленного серной кислотой, добавьте несколько кристалликов соли Мора. Что наблюдается? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 5 ПЕРЕХОД ХРОМАТ ↔ ДИХРОМАТ

К 2–3 см³ раствора хромата калия прибавьте столько же раствора серной кислоты. Наблюдайте изменение окраски раствора. К полученному раствору прибавьте раствор гидроксида натрия до перехода, оранжевой окраски в желтую. Напишите уравнения реакций.

Опыт 6 ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАРГАНЦА(II)

Налейте в пробирку 2–3 см³ раствора сульфата марганца(II) и по каплям прибавьте раствор гидроксида натрия. Наблюдайте образование осадка и отметьте его цвет. Напишите уравнение реакции.

Опыт 7 ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Mn²⁺

К раствору сульфата марганца(II) прибавьте на кончике шпателя диоксид свинца или свинцовый сурик и прилейте 1–2 см³ азотной кислоты. Осторожно нагрейте содержимое пробирки, поставьте ее в штатив, дайте отстояться осадку, наблюдайте изменение окраски раствора. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, в результате которой образуются перманганат-ионы.

Опыт 8 ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА МАРГАНЦА(II)

К раствору сульфата железа(II), подкисленного серной кислотой, добавьте несколько кристалликов диоксида марганца и наблюдайте его растворение. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции. Укажите окислитель и восстановитель.

ТЕСТЫ

- 1 В ионном уравнении окислительно-восстановительной реакции $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \dots$ сумма коэффициентов равна
1) 24; 2) 36; 3) 43; 4) 12.
- 2 В ионном уравнении окислительно-восстановительной реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2 \uparrow + \dots$ сумма коэффициентов равна
1) 24; 2) 12; 3) 33; 4) 42.
- 3 С раствором перманганата калия взаимодействуют
1) бутан, пропан, этен; 2) пропен, бутадиен, этин;
3) циклопропан, этен, пропан; 4) бутен-2, этин, хлорметан.
- 4 В ионном уравнении окислительно-восстановительной реакции $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- + \text{ClO}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \dots$ перед формулой одного из исходных веществ следует поставить коэффициент 2. В ответе укажите число атомов всех элементов в формульной единице этого вещества
1) 7; 2) 2; 3) 3; 4) 4.
- 5 В ионном уравнении окислительно-восстановительной реакции $\text{PbO}_2 + \text{H}^+ + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \dots$ перед формулой одного из исходных веществ следует поставить коэффициент 5. В ответе укажите число атомов всех элементов в формульной единице этого вещества
1) 7; 2) 2; 3) 3; 4) 4.
- 6 Хлорид калия смешивают с $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ при кипячении, выделяющимся газом насыщают воду и добавляют MnO_2 . Наблюдают выделение газообразного простого вещества. В ответе укажите относительную молекулярную массу этого вещества
1) 35,5; 2) 34,0; 3) 65,5; 4) 71,0.

7 В ионном уравнении окислительно-восстановительной реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Cl}_2\uparrow + \dots$ перед формулой одного из продуктов следует поставить коэффициент 7. В ответе укажите число атомов всех элементов в формульной единице этого вещества

1) 7; 2) 2; 3) 3; 4) 4.

8 Название элемента в соединении $\text{Э}_2\text{S}_3$ (массовая доля серы равна 48 %) – это

1) алюминий; 2) бор; 3) хром; 4) скандий.

9 В уравнении реакции $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Средняя соль} + \dots$ сумма коэффициентов равна

1) 6; 2) 9; 3) 4; 4) 8.

10 Масса (г) перманганата калия, которая потребуется для окисления сульфата железа(II) массой 7,6 г в кислом растворе равна

1) 1,58; 2) 1,36; 3) 1,24; 4) 1,75.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 20

СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Цель работы: знакомство со свойствами соединений железа, кобальта и никеля. Закрепление навыков составления уравнений реакций гидролиза, окисления-восстановления и комплекссообразования.

Приборы и реактивы: стеклянная палочка; штатив с пробирками; хлорид железа(III); соль Мора.

Растворы: гидроксида натрия – 2 М; роданида аммония – 0.01 М; соли Мора, гексацианоферрата(II и III) калия, хлоридов железа(III) и кобальта(II), сульфата никеля(II), карбоната натрия – 0,5 н.

Опыт 1 КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ Fe^{2+} и Fe^{3+}

а) Действие на соль железа(II) гексацианоферрата(III) калия

В пробирку с раствором соли Мора добавьте несколько капель гексацианоферрата(III) калия (красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Отметьте цвет образовавшегося осадка (турнбулева синь) и напишите уравнение реакции.

б) Действие на соль железа(III) гексацианоферрата(II) калия

В пробирку с раствором хлорида железа(III) добавьте несколько капель раствора гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Отметьте цвет образовавшегося осадка (берлинская лазурь).

в) Действие на соль железа(III) роданида аммония

В пробирку с раствором хлорида железа(III) добавьте несколько капель раствора роданида аммония (калия). Наблюдайте образование ярко-красного окрашивания раствора. Напишите уравнение реакции.

Опыт 2 ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА(II), КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

В пробирку с раствором соли Мора прилейте раствор щелочи до выпадения зеленого осадка гидроксида железа(II). Перемешайте полученный осадок стеклянной палочкой. Как изменяется окраска осадка? Напишите уравнения реакций получения гидроксида железа(II) и его окисления под действием кислорода воздуха и воды.

Аналогичные опыты проделайте с солями кобальта(II) и никеля(II). Изменяется ли окраска образующихся гидроксидов при стоянии на воздухе? Объясните различную восстановительную активность Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , исходя из электронного строения этих ионов. Напишите выражение произведения растворимости (ПР) для этих гидроксидов.

ТЕСТЫ

1 В уравнении реакции $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{HSO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ коэффициент перед формулой кислоты равен

1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) 6.

2 В реакции металлотермии между алюминием и оксидом железа(III) получено 44,8 кг металла, следовательно, масса (в кг) исходного оксида со степенью чистоты 80 % составляла

1) 160; 2) 128; 3) 100; 4) 80.

3 Для реакции между хлоридом железа(III) и иодидом калия взято 40 г 10 % раствора соли железа, следовательно, масса (в г) полученного осадка простого вещества равна

1) 1,565; 2) 3,130; 3) 15,650; 4) 31,300.

4 Для реакции между хлоридом железа(III) и сульфидом калия взято 0,4 моль соли железа. Масса (г) выпавшей в осадок смеси FeS и простого вещества равна

1) 6,4; 2) 17,6; 3) 35,2; 4) 41,6.

5 Сумма коэффициентов в полном ионном уравнении реакции между хлоридом железа(II) и сульфидом натрия равна

1) 11; 2) 6; 3) 5; 4) 7.

6 Химически растворяет 44,8 г железа в H_2SO_4 (разб), добавляют избыток H_2O_2 и в конечном растворе получают железосодержащую соль массой (г)

1) 32; 2) 122; 3) 160; 4) 320.

7 Провели обжиг FeS , газообразный продукт смешали с кислородом и пропустили над нагретым катализатором. Полученный газ поглотили известковой водой до выпадения осадка. В ответе укажите число атомов всех элементов в формульной единице осадка

1) 3; 2) 6; 3) 1; 4) 5.

8 Металлы, которые не реагируют с концентрированной азотной кислотой, – это

1) Ag, Au, Fe; 2) Pb, Cu, Ag; 3) Al, Fe, Cr; 4) Zn, Au, Ag.

9 В молекулярных уравнениях реакций $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (разб) \rightarrow и $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$ (р) \rightarrow сумма коэффициентов перед формулами продуктов равна

1) 4; 2) 6; 3) 7; 4) 5.

10 Металлы, которые не реагируют с соляной кислотой

1) Cu, Ag; 2) Al, Fe; 3) Zn, Ni; 4) Mg, Ni.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 21

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ca^{2+} И Mg^{2+} -ИОНОВ В ВОДЕ

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель работы: закрепление навыков по приготовлению, стандартизации растворов, а также выбор метода для определения содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} -ионов.

Приборы и реактивы: весы технические и аналитические; штатив; воронка; бюретка вместимостью 25 см³; колба коническая; колба мерная вместимостью 100, 200, 1000 см³; пипетка вме-

стимостью 15 см³; цилиндр мерный вместимостью 25 и 50 см³; капельница; бидистиллат; трилон Б; сульфат магния (фиксанал); мурексид + NaCl – 1:5 (смесь).

Растворы: соляной кислоты – 0,1 н.; трилона Б – 0,05 н.; аммиачной буферной смеси; гидроксида натрия – 2 н.; эрихром черного Т или хром темносинего – 0,1 %; метилового оранжевого – 0,01 %; муроксида + NaCl.

В последние годы успешно развиваются методы титриметрического анализа, основанные на образовании устойчивых комплексных ионов при титровании растворов, содержащих ионы металлов, стандартными растворами комплексообразователей.

Реакции, используемые в этом методе, должны удовлетворять тем же требованиям, которые предъявляются к реакциям в титриметрическом анализе. Это значит, что реакции должны протекать быстро, строго стехиометрично и иметь характеристики, необходимые для обнаружения точки эквивалентности при помощи различных способов.

Органические реагенты, которые образуют с ионами металлов устойчивые и растворимые в воде внутрикомплексные (клетчатые, хелатные) соединения, называются *комплексонами*. Образующиеся при этом соединения называются **комплексонатами**.

В молекуле комплексонов должны присутствовать группы:

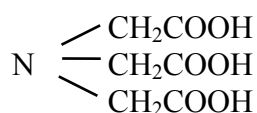
основные: $\equiv N$:

кислотные: $—COOH$, $—CH_2COOH$;

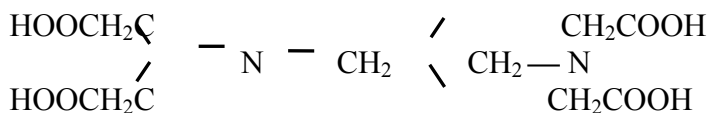
($—SO_3H$, $—AsO_3H_2$, $—PO_3H_2$) – редко.

Хорошо известными комплексонами являются производные аминокислот. Простейший из них – комплексон I.

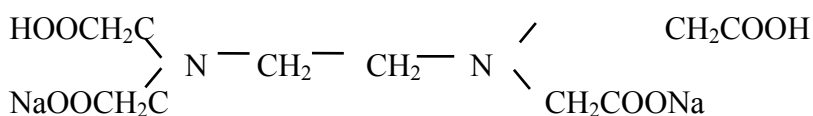
Комплексон I – это трехосновная нитрилтриуксусная кислота (НТА):



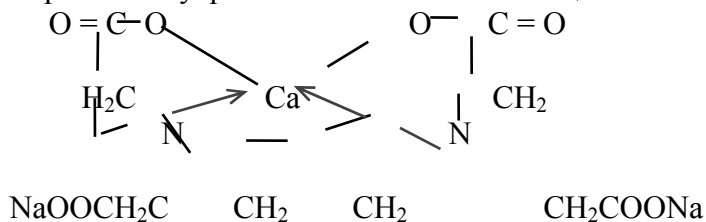
Наибольшее значение имеет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) – комплексон II:



На практике применяют ее динатриевую соль, комплексон III или трилон Б:



Строение внутрикомплексной соли кальция можно представить следующим образом:



Образующиеся при этом соединения отличаются достаточно малыми величинами K_n (например, для $Ca^{2+} - 10^{-10}$, $Zn^{2+} - 10^{-16}$, $Fe^{3+} - 10^{-25}$).

Индикаторы комплексонометрии также образуют с ионами металлов внутрикомплексные соли, которые по условиям титрования должны быть менее устойчивы по сравнению с комплексонатами ионов данного металла. Соотношение устойчивости

$$Me \gamma / Me \text{ Ind} \geq 10^4.$$

В качестве индикаторов в комплексометрии применяют красители: мурексид, кислотный хром темно-синий, кислотный хромоген черный специальный (эрихром черный Т) и др. Последние два в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами внутрикомплексные соединения, окрашенные в вишнево-красный цвет. В точке эквивалентности вишнево-красная окраска раствора переходит в синюю.

В качественном анализе комплексообразование используют для целей обнаружения или маскирования мешающих ионов.

Например: для обнаружения Cu^{2+} ионов в виде $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ предпочтительнее чем в виде $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ или $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4]^{2-}$, так как $K_{\text{н}}$ их, соответственно равны $\approx 10^{-12}$; 10^{-7} ; 10^{-6} , т.е. аммиакат $\text{Cu}(\text{II})$ – более устойчивый комплекс.

Комплексоны металлов имеют различную устойчивость и образуются при определенных рН, что способствует использованию их в качестве маскирующих реагентов.

Пример: Смесь Ca^{2+} и Ni^{2+} . Ni^{2+} маскируют в виде $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, так как Ca^{2+} не образует такого комплекса.

Опыт 1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ТРИЛОНА Б

Состав трилона Б отвечает формуле $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При высушивании этой соли при 120...140 °С получается безводная соль. Обе соли могут служить исходными веществами для приготовления стандартного раствора трилона Б.

Массу трилона Б, необходимую для приготовления 200 см³ 0,05 н. раствора, рассчитывают по формуле (9.1)

$$M_3 (\text{трилона Б}) = \frac{M}{2} = \frac{372,24}{2} = 186,12 \text{ г/моль.}$$

Стандартизацию раствора трилона Б проводят по 0,05 н. раствору MgSO_4 , приготовленному из фиксанала.

Пипеткой отбирают в коническую колбу 10 см³ раствора MgSO_4 , добавляют 90 см³ бидистиллата, 10 см³ аммиачной буферной смеси и 2–3 капли индикатора эриохром черного. Титруют, при непрерывном перемешивании, раствором трилона Б до перехода вишнево-красной окраски в синюю. Под конец титрование проводят медленно. Титрование проводят не менее трех раз до получения воспроизводимых результатов.

Нормальную концентрацию комплексона III вычисляют по формуле (9.3).

Опыт 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

В три колбы отбирают цилиндром требуемый объем воды (50 или 100 см³). При исследовании очень жесткой воды пробу воды предварительно разбавляют и отбирают требуемый объем (5, 10, 20 см³) пипеткой. Доводят общий объем в колбе до 100 см³ дистиллированной водой. Потом добавляют 10 см³ буферной смеси, 3 – 5 капель индикатора и титруют, при постоянном перемешивании, раствором трилона Б до изменения окраски индикатора. Под конец титрование проводят медленно.

Жесткость воды мэкв/дм³ рассчитывают по формуле (9.5).

Опыт 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ca^{2+} -ИОНОВ В ВОДЕ

Предварительно следует определить щелочность воды. Для этого отбирают в колбу 50 см³ исследуемой воды, добавляют 50 см³ бидистиллата, 3–4 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до появления оранжевой окраски раствора.

В три колбы отбирают цилиндром требуемый объем воды (50 или 100 см³). При большом содержании в воде Ca^{2+} -ионов пробу воды предварительно разбавляют и отбирают требуемый объем (10, 20 см³) пипеткой, доводя каждый раз общий объем раствора до 100 см³ бидистиллатом. Добавляют эквивалентный объем 0,1 н. раствора HCl (5,0 см³), 2 см³ 2 н раствора NaOH и на кончике штапеля смесь мурексида с NaCl . Потом содержимое колбы титруют раствором трилона Б до появления лилового окрашивания раствора.

Запись результатов опыта и расчеты

Расчет содержания Ca^{2+} -ионов в воде (мэкв/дм³) проводят по формуле (см. оп. 2).

Содержание Mg^{2+} -ионов в воде (мэкв/дм³) определяют по разности:

$$n(\text{Mg}^{2+}) = \text{Ж}_{\text{общ}} - n(\text{Ca}^{2+}).$$

ТЕСТЫ

1 На титрование 40,00 см³ воды потребовалось 5,10 см³ 0,015 М раствора трилона Б. Жесткость воды CaCO_3 равна

1) 191,25 мг/дм³; 2) 190,20 мг/дм³; 3) 192,00 мг/дм³; 4) 189,90 мг/дм³.

2 На титрование 150 см³ воды израсходовано 15,60 см³ 0,02 М раствора трилона Б. Жесткость воды равна

1) 3,96 мэкв/дм³; 2) 4,16 мэкв/дм³; 3) 4,00 мэкв/дм³; 4) 4,30 мэкв/дм³.

3 В 1 дм³ воды содержится 0,2920 г гидрокарбоната магния и 0,2025 г гидрокарбоната кальция? Карбонатная жесткость воды равна

1) 3,2 мэкв/дм³; 2) 6,5 мэкв/дм³; 3) 1,2 мэкв/дм³; 4) 7,5 мэкв/дм³.

4 Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к 275 дм³ воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5,5 мэкв/дм³

1) 76,0700 г 2) 43,0600 г 3) 56,0600 г 4) 65,0400 г

5 Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 0,1 м³ воды, чтобы устранить жесткость, равную 4 мэкв/дм³

1) 26,0600 г; 2) 21,2000 г; 3) 16,0600 г; 4) 56,0600 г.

6 Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жесткость 9 мэкв/дм³. Какая масса гидрокарбоната кальция содержится в 500 дм³ воды?

1) 156,6000 г; 2) 356,0600 г; 3) 456,0000 г; 4) 364,5000 г.

7 Чему равна жесткость воды, если для ее устранения к 50 дм³ воды потребовалось прибавить 21,2 г карбоната натрия?

1) 8 мэкв/дм³; 2) 6 мэкв/дм³; 3) 9 мэкв/дм³; 4) 7 мэкв/дм³.

8 Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна 4 мэкв/дм³. Какой объем 0,1 н. раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 75 см³ этой воды?

1) 2 см³; 2) 3 см³; 3) 4 см³; 4) 5 см³.

9 Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см³ воды, требуется 15 см³ 0,08 н. раствора HCl .

1) 3 мэкв/дм³; 2) 5 мэкв/дм³; 3) 6 мэкв/дм³; 4) 7 мэкв/дм³.

10 Жесткость некоторого образца воды обуславливается только сульфатом магния. При обработке 100 см³ образца воды карбонатом натрия в осадок выпал карбонат магния массой 25,2 мг. Чему равна жесткость воды?

1) 4 мэкв/дм³; 2) 5 мэкв/дм³; 3) 7 мэкв/дм³; 4) 6 мэкв/дм³.

Определение окисляемости воды и содержания железа (общего)

Цель работы: исследование природной воды на содержание в ней восстановителей и железа (общего). Установление возможности использования воды в целях водоснабжения.

Приборы и реактивы: электрическая плитка или водяная баня, фотоколориметр, бюретка вместимостью 25 или 50 см³, колбы вместимостью 250...300 см³, стеклянные капилляры, колбы мерные вместимостью 50 см³, пипетки вместимостью 25 или 10 см³ (градуированные), универсальная индикаторная бумага.

Растворы: серной кислоты – 1:4 и конц.; перманганата калия, щавелевой кислоты – 0,01 н.; сульфосалициловой кислоты – 20 %; хлорида аммония – 2 н.; аммиака – 10 %; HCl (ρ = 1,19 см³).

Опыт 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОДЫ

Окисляемость – общее количество содержащихся в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями, например, перманганатом или дихроматом калия. Определение окисляемости с помощью перманганата калия основано на окислении веществ присутствующих в воде, раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты.

Результаты определения окисляемости выражают в мг O₂/дм³. Вода, используемая для хозяйственно-питьевых целей, должна иметь окисляемость около 15 мг O₂/дм³, а для культурно-бытовых – 30 мг O₂/дм³.

Порядок выполнения. В колбу для титрования помещают 100 см³ исследуемой воды и несколько капилляров. Приливают 5 см³ раствора H₂SO₄ (1:4) и добавляют 10 см³ 0,01 н. раствора KMnO₄. Смесь нагревают так, чтобы она закипела за 5 минут и кипятят точно 10 минут, закрыв колбу маленькой конической воронкой для уменьшения испарения раствора. К горячему раствору добавляют 10 см³ 0,01 н. раствора H₂C₂O₄. Обесцвеченную горячую смесь (80...90 °С) титруют 0,01 н. раствором KMnO₄ до слабо-розового окрашивания (V₁).

Если в процессе кипячения содержимое колбы потеряет розовую окраску, то определение повторяют, разбавив исследуемую воду. Определение также повторяют, если при титровании щавелевой кислоты израсходовано было более 7 см³ или менее 2 см³ раствора перманганата калия.

Одновременно проводят холостой опыт со 100 см³ дистиллированной воды. Расход раствора перманганата калия (V₂) не должен превышать 0,3 см³.

Запись результатов опыта и расчеты

Величину окисляемости (X) рассчитывают по формуле

$$X = (V_1 - V_2) \cdot n \cdot 8 \cdot 1000 / V,$$

где n – нормальная концентрация KMnO₄, моль/дм³; 8 – молярная масса эквивалента кислорода, г/моль; V – объем исследуемой воды, см³; X – окисляемость, мг O₂/дм³.

Опыт 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (ОБЩЕГО)

Для количественного определения содержания Fe(общ) в воде применяют фотометрический анализ в котором используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой и ИК – областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, то есть в интервале длин волн 400 – 780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различия в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро, полностью и воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической

формы должна быть устойчивой во времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно закону Бугера – Ламберта – Бера.

При прохождении потока излучения через частично поглощающую среду интенсивность прошедшего потока I согласно закону Бугера – Ламберта – Бера равна

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda l c},$$

где I_0 – интенсивность падающего потока; ε_λ – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l – толщина поглощающего слоя; c – концентрация поглощающего вещества, моль/дм³.

Или в логарифмической форме:

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_\lambda l c; \quad (22.1)$$

$$\lg(I_0/I) = A = \varepsilon_\lambda l c.$$

Величину $\lg(I_0/I)$, характеризующую поглощающую способность вещества в растворе, называют *оптической плотностью*. В аналитической практике, стремясь подчеркнуть сущность процесса, лежащего в основе фотометрического определения, а именно поглощение квантов электромагнитного излучения оптического диапазона аналитической формой, эту величину называют *поглощением* или *светопоглощением* и обозначают буквой A . Для раствора поглощающего вещества при постоянных концентрациях и толщине поглощающего слоя A зависит от длины волны. Серию аналитических определений выполняют при постоянной толщине поглощающего слоя.

Значение поглощения A может быть считано непосредственно со шкалы прибора. Однако некоторые приборы имеют шкалу *пропускания* (T)

$$T = (I/I_0) \cdot 100; \quad A = 2 - \lg T. \quad (22.2)$$

а) Приготовление стандартного раствора соли железа

Растворите 0,3510 г соли Мора $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³, добавьте 5 см³ серной кислоты (конц.) и доведите объем до метки. Получается основной раствор, в 1 см³ которого содержится 0,1 мг железа. Разбавлением основного раствора в 20 раз получается рабочий раствор, в 1 см³ которого содержится 0,005 мг железа. Оба раствора должны быть свежеприготовленными!

Для приготовления стандартного раствора можно использовать железо–аммонийные квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Для этого растворите 0,4318 г квасцов в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 500 см³, добавьте 5 см³ H_2SO_4 (конц.) и доведите объем до метки дистиллированной водой. В 1 см³ раствора содержится 0,1 мг железа.

б) Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб вместимостью 50 см³ отберите пипеткой 0 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 – 10,0 см³ рабочего стандартного раствора соли железа, что соответствует содержанию железа 0 – 5,0 – 10,0 – 15,0 – 20,0 – 40,0 – 50,0 мкг. Доведите объем дистиллированной водой до 25–30 см³ и добавьте раствор аммиака до pH = 6...8, контролируя по универсальной индикаторной бумаге. Прилейте по 1 см³ растворов хлорида аммония, сульфосалициловой кислоты и аммиака. После добавления каждого реактива раствор перемешайте. Доведите объем до метки дистиллированной водой, снова перемешайте и через 15 мин фотометрируйте при $\lambda = 400...430$ нм в кюветах с толщиной слоя 2 – 5 см по отношению к первому раствору. Окраска раствора устойчива в течение 1 месяца. Постройте градуировочный график в координатах:

$$A - m_{\text{Fe}}, \text{ мкг.}$$

в) Анализ исследуемой воды

Из тщательно перемешанной пробы воды отберите 25 см³ и поместите в мерную колбу вместимостью 50 см³. Далее проведите анализ пробы воды, как при построении градуировочного графика. По градуировочному графику определите содержание железа, мкг. Концентрацию железа (мг/дм³) рассчитайте по формуле:

$$X = A/V,$$

где V – объем пробы воды, взятый для анализа, см³, A – масса железа, найденная по графику.

Определите пригодность воды для целей водоснабжения, если предельно–допустимая концентрация (ПДК) железа (общ.) меньше 0,3 мг/дм³.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ И СУЛЬФАТОВ

Цель работы: теоретическое обоснование выбора метода количественного определения содержания хлоридов и сульфатов в природных водах с использованием реакций осаждения с целью оценки состояния водоемов.

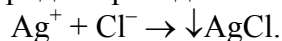
Приборы и реактивы: фотоколориметр; штатив с пробирками, колбы (стакан) вместимостью 50 см³, 250 – 300 см³; пипетки вместимостью 5, 10 и 25 см³ (градуированные); колбы мерные вместимостью 50 см³.

Растворы: нитрата серебра – 10 ‰; хромата калия, хлорида бария – 5 ‰; хлорида натрия – 0,01 н.; HCl – 1:1 и 1:5; AgNO₃ – T_{AgNO₃/Cl⁻} = 0,5 мг/см³.

Опыт 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИДОВ

Концентрация хлоридов в природной воде – важнейший показатель ее качества. В воде, используемой для водоснабжения допускается до 300 мг/дм³ хлоридов.

Аргентометрическое определение хлоридов проводится с использованием реакции:



Исследуемую воду титруют раствором нитрата серебра в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии хромата калия (K₂CrO₄) в качестве индикатора. После осаждения Cl⁻-ионов избыток ионов серебра образует оранжево-красный осадок хромата серебра (Ag₂CrO₄).

Стандартный раствор нитрата серебра: в дистиллированной воде растворите 2,4 г нитрата серебра и доведите объем до 1 дм³. 1 см³ этого раствора эквивалентен 0,5 мг хлоридов, т.е. T_{AgNO₃/Cl⁻} = 0,5 мг/см³. Стандартизацию раствора нитрата серебра проводят по стандартному 0,01 н. раствору NaCl.

а) Качественное определение с приближенной количественной оценкой.

В пробирку отберите 5 см³ исследуемой воды и добавьте 3 капли раствора нитрата серебра (ω = 10 ‰). Приблизительное содержание хлоридов определите по осадку или мути, используя данные табл. 16.

15 Определение содержания хлоридов

Осадок или муть	Концентрация хлоридов, мг/дм ³
Опалесценция или слабая муть	1 – 10
Сильная муть	10 – 50
Образуются хлопья, но осаждаются не сразу	50 – 100
Белый объемистый осадок	более 100

б) Количественное определение

В зависимости от содержания хлоридов, по п.а, отбирают в две колбы по 100 см³ исследуемой воды при содержании Cl⁻-ионов не менее 100 мг/дм³ или 10 – 20 см³ при содержании Cl⁻-ионов более 100 мг/дм³. В последнем случае доводят общий объем до 100 см³ дистиллированной водой. В колбу добавляют по 1 см³ раствора K₂CrO₄ и титруют стандартным раствором AgNO₃ до появления слабо-оранжевого оттенка раствора.

Запись результатов опыта и расчеты

Содержание Cl⁻-ионов (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = V(\text{AgNO}_3) T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-) \cdot 1000 / V,$$

где $V(\text{AgNO}_3)$ – объем стандартного раствора нитрата серебра, пошедший на титрование, см^3 ;
 $T(\text{AgNO}_3/\text{Cl}^-)$ – масса Cl^- , соответствующая 1 см^3 раствора нитрата серебра; V – объем воды, взятый для анализа, см^3

Сделайте вывод о пригодности воды для водоснабжения населения.

Опыт 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНОВ В ВОДЕ

Метод основан на осаждении SO_4^{2-} -ионов в кислой среде хлоридом бария в виде малорастворимого сульфата бария с помощью гликолевого реагента, играющего стабилизирующую роль, позволяющего проводить турбидиметрическое определение сульфатов. Концентрация сульфатов в воде допускается до 500 мг/дм^3

а) Качественная проба с приближенной количественной оценкой

В пробирку отберите 10 см^3 исследуемой воды, добавьте $0,5 \text{ см}^3$ соляной кислоты (1:5) и 2 см^3 раствора хлорида бария, полученный раствор перемешайте. Приблизительное содержание сульфатов определите по осадку или мути, используя данные табл. 16.

16 Определение содержания сульфатов

Характер осадка	Концентрация сульфатов, мг/см^3
Отсутствие осадка	Менее 5
Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	5 – 10
Слабая муть, появляющаяся сразу после добавления хлорида бария	10 – 100
Сильная муть, быстро осаждающаяся	более 100

б) Количественное определение сульфатов турбидиметрическим методом

Гликолевый реагент: смешайте раствор BaCl_2 ($\omega = 5 \%$), этиленгликоль и этанол в объеме отношении 1:3:3. Регулируйте pH этого раствора в пределах 2,5...2,8 с помощью раствора HCl (1:1) и оставьте раствор на двое суток (раствор А). Раствор Б приготовьте аналогичным способом, только вместо раствора BaCl_2 добавьте дистиллированную воду

Стандартный раствор сульфата калия: в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 растворите $0,9071 \text{ г}$ K_2SO_4 и доведите объем дистиллированной водой до метки. В 1 см^3 раствора содержится $0,5 \text{ мг}$ SO_4^{2-} . Разбавлением этого раствора в 10 раз получите рабочий раствор, в 1 см^3 которого содержится $0,050 \text{ мг}$ сульфатов.

в) Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб вместимостью 50 см^3 внесите пипеткой $0 - 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,6 - 0,8 - 1,0 - 1,2 - 1,4 - 1,6 - 1,8 - 2,0 \text{ см}^3$ основного стандартного раствора, что соответствует $0 - 1 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 - 12 - 14 - 16 - 18 - 20 \text{ мг/см}^3$ сульфатов и доведите объем до метки дистиллированной водой. Содержимое колб перемешайте. Из каждого раствора отберите по 5 см^3 в пробирку вместимостью 20 см^3 , прибавьте 1–2 капли соляной кислоты (1:1) и 5 см^3 гликолевого реактива (реактив А), тщательно перемешайте.

Через 30 мин раствор фотометрируйте в кювете с толщиной слоя 2 см при $\lambda = 364 \text{ нм}$ по отношению к исследуемой воде с добавлением реактива Б. Градуировочный график постройте в координатах: оптическая плотность – концентрация сульфатов (мг/дм^3).

г) Анализ исследуемой воды

К 5 см^3 исследуемой воды (оптимальная концентрация $2...25 \text{ мг/дм}^3$ сульфатов) прибавьте 1–2 капли соляной кислоты (1:1) и 5 дм^3 гликолевого реагента (реактив А), тщательно перемешайте. Через 30 мин фотометрируйте как при построении градуировочного графика по отношению к дистиллированной воде, в которую добавлен реактив Б.

По градуировочному графику определите содержание сульфатов (мг/дм^3) в исследуемой воде. Сделайте вывод о пригодности воды для водоснабжения населения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 24

Определение N–содержащих неорганических соединений

Цель работы: анализ природной воды на содержание NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- -ионов и установление возможности применения воды в целях водоснабжения.

Приборы и реактивы: штатив с пробирками, водяная баня, фотоколориметр, стакан (колба) вместимостью 100 см^3 , мерные цилиндры, фарфоровые чашки, мерная колба вместимостью 50 и 100 см^3 .

Растворы: реактива Несслера; гидроксида алюминия – суспензия; уксусной кислоты – 12% ; аммиака – конц.; сегнетовой соли; реактива Грисса; фенолдисульфокислоты; хлорида аммония, нитрата калия, нитрата натрия.

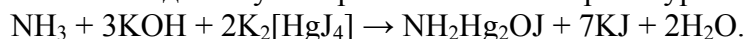
Методические указания

Нитраты, нитриты и ионы аммония образуют окрашенные соединения с некоторыми реагентами. Интенсивность окраски растворов этих соединений пропорциональна содержанию ионов NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- и может быть измерена на фотоколориметре.

Метод определения нитратов основан на их реакции с фенолдисульфокислотой. Продуктом реакции является нитропроизводные фенола, которые со щелочами образуют соединения, окрашенные в желтый цвет.

Нитриты в кислой среде реагируют с ароматическими аминами и дают диазосоединения, которые в свою очередь взаимодействуют с α -нафтиламином, образуя красно-фиолетовый азокраситель.

Аммиак и ионы аммония взаимодействуют с реактивом Несслера по уравнению:



При этом получается аммиачно-иодистое соединение $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{OJ}$, окрашивающее раствор в желтый цвет.

Предельно–допустимые концентрации (ПДК) в воде: нитратов – 45 мг/дм^3 (или 10 мг/дм^3 по азоту); нитритов – $3,3 \text{ мг/дм}^3$ (или 1 мг/дм^3 азота нитритов); аммиака и ионов аммония – 2 мг/дм^3 (или $2,6 \text{ мг/дм}^3$ в виде NH_4^+). Предел обнаружения NH_4^+ – $0,05 \text{ мг/дм}^3$; NO_3^- – $0,5 \text{ мг/дм}^3$; NO_2^- – $0,002 \text{ мг/дм}^3$.

Опыт 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ NH_4^+ -ИОНОВ

Стандартный раствор хлорида аммония: высушенный при $100 \dots 105 \text{ }^\circ\text{C}$ хлорид аммония массой $2,9650 \text{ г}$ растворите в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 в небольшом количестве безаммиачной дистиллированной воды и доведите этой же водой объем раствора до метки. В 1 см^3 раствора содержится 1 мг ионов аммония. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Рабочий раствор хлорида аммония: 50 см^3 стандартного раствора поместите в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доведите объем раствора до метки безаммиачной дистиллированной водой. 1 см^3 раствора содержит $0,05 \text{ мг}$ ионов аммония. Раствор применяйте свежеприготовленным.

Приготовление сегнетовой соли (тарtrate калия-натрия): 50 г соли растворите в 100 см^3 теплой безаммиачной дистиллированной воды, профильтруйте и прибавьте к фильтрату 5 см^3 раствора Несслера. Храните реактив в темном шкафу в склянке из темного стекла.

а) Построение градуировочного графика

В ряд мерных колб вместимостью 50 см^3 отберите $0 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 3,0 \text{ см}^3$ рабочего раствора хлорида аммония, доведите объем до метки безаммиачной водой и перемешайте. Полученные растворы содержат $0 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 3,0 \text{ мг/дм}^3$ ионов аммония.

Полученные растворы перелейте в колбы емкостью $250 \dots 300 \text{ см}^3$, прибавьте в каждую колбу по 1 см^3 сегнетовой соли и 1 см^3 реактива Несслера, содержимое колб перемешайте и через 10 мин. растворы фотометрируйте при $\lambda = 400 \dots 425 \text{ нм}$ в кюветах с толщиной слоя $2 - 5 \text{ см}$ по отношению к нулевому раствору. Постройте градуировочный график.

б) Анализ воды

К 50 см³ исследуемой воды (содержащей не более 0,15 мг NH₄⁺) прибавьте 1 см³ сегнетовой соли для удаления жесткости, солей железа и свободной угольной кислоты, полученный раствор перемешайте. Затем прибавьте к раствору 1 см³ реактива Несслера и вновь перемешайте. Через 10 мин. раствор фотометрируйте при тех же условиях, что и при построении градуировочного графика.

По градуировочному графику определите содержание ионов аммония (мг/дм³) в исследуемой воде. Сделайте вывод о пригодности воды для водоснабжения населения.

Опыт 2 ОПРЕДЕЛИТЕ СОДЕРЖАНИЕ НИТРИТОВ

Стандартный раствор нитрита натрия: нитрит натрия массой 1,4970 г растворите в мерной колбе емкостью 1 дм³ в небольшом количестве дистиллированной воды и доведите объем раствора до метки. 1 см³ раствора содержит 1 мг нитритов. Раствор законсервируйте добавлением хлороформа.

Рабочий раствор нитрита натрия: 1 см³ стандартного раствора поместите в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доведите объем раствора до метки дистиллированной воды. 1 см³ раствора содержит 0,001 мг нитритов. Раствор применяйте свежеприготовленным.

Реактив Грисса: 10 г сухого реактива (с точностью до 0,1 г) растворите в 100 см³ раствора уксусной кислоты ($\omega = 12\%$).

а) Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ внесите 0 – 0,1 – 0,2 – 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 5,0 – 10,0 – 15,0 см³ рабочего раствора нитрита натрия, доведите объем до метки дистиллированной водой и перемешайте. Полученные растворы содержат 0 – 0,002 – 0,004 – 0,01 – 0,01 – 0,02 – 0,04 – 0,10 – 0,20 – 0,30 мг/дм³ нитритов. Содержимое колб перенесите в плоскодонные колбы, прилейте в каждую колбу по 2 см³ реактива Грисса, перемешайте и поместите колбы на водяную баню. Через 10 мин. растворы охладите и фотометрируйте при $\lambda = 520$ нм по отношению к нулевому раствору в кювете с толщиной слоя 3 см. По полученным данным постройте график зависимости: оптическая плотность – содержание нитритов (мг/дм³) в растворе. График должен быть прямолинейным.

б) Анализ воды

К 50 см³ исследуемой воды прибавьте 2 см³ раствора реактива Грисса и перемешайте раствор. Поместите колбу с раствором на водяную баню.

Окраска появляется через 40 мин. (или через 10 мин. при нагревании) и сохраняется в течение 3 часов. Через 40 мин. раствор фотометрируйте при $l = 2 \dots 5$ см и $\lambda = 530$ нм. Содержание NO₂⁻-ионов определите по градуировочному графику.

Опыт 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ

Стандартный раствор нитрата калия: высушенный при 105 °С нитрат калия массой 0,7218 г растворите в мерной колбе вместимостью 1 дм³, добавьте 1 см³ хлороформа, раствор доведите до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,1 мг нитратного азота.

Рабочий раствор нитрата калия: 50 см³ стандартного раствора выпарьте досуха на водяной бане, к охлажденному сухому остатку добавьте 2 см³ фенолдисульфокислоты и тщательно разотрите стеклянной палочкой до полного смешения с сухим остатком. Добавьте 20 см³ дистиллированной воды и количественно перенесите в мерную колбу на 500 см³, доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. 1 см³ раствора содержит 0,01 мг нитратного азота.

Приготовление фенолдисульфокислоты: 25 г кристаллического, бесцветного фенола растворите в 150 см³ концентрированной серной кислоты и нагревайте в течение 6 часов на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Раствор храните в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

а) Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 см³ внесите 0 – 0,5 – 0,7 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 3,5 – 6,0 – 10,0 – 15,0 – 20,0 – 30,0 см³ рабочего раствора нитрата калия. В каждую колбу добавьте по 2 см³ фенолдисульфокислоты, 5–6 см³ раствора аммиака до максимального развития окраски. Объем раствора доведите до метки дистиллированной водой и перемешайте.

Приготовленная шкала цветности может сохраняться несколько недель. Оптическую плотность измерьте при $\lambda = 480$ нм в кюветах с толщиной слоя 3 см, используя в качестве раствора сравнения первый раствор. По полученным данным постройте график зависимости: величина оптической плотности – содержание нитратного азота (мг/дм³) в растворе.

б) Анализ воды

50 см³ исследуемой воды поместите в фарфоровую чашку и выпарьте на водяной бане досуха. После охлаждения сухого остатка добавьте в чашку 2 см³ фенолдисульфокислоты и тщательно разотрите стеклянной палочкой до полного смешения с сухим остатком. Затем добавьте 20 см³ дистиллированной воды и 5 – 6 см³ раствора аммиака до максимального развития окраски. Окрашенный раствор перенесите в мерную колбу вместимостью 50 см³ и добавьте дистиллированной воды до метки. Далее проводите анализ как в опыте 3 а.

По градуировочному графику определите содержание нитратного азота (мг/дм³) в пробе воды. Сделайте пересчет на содержание ионов NO₃⁻ (мг/дм³) в исследуемой воде и сделайте вывод о пригодности воды для водоснабжения населения.

ТЕСТЫ

1 Оптическая плотность раствора трисульфосалицилата железа(III), измеренная при $\lambda = 433$ нм в кювете с $l = 2$ см, равна 0,149. Для анализа было взято 4,00 см³ 0,0005820 М раствора соли железа и разбавлено до

50 см³. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения

1) $1,56 \cdot 10^3$; 2) $1,16 \cdot 10^3$; 3) $1,72 \cdot 10^3$; 4) $0,8 \cdot 10^3$.

2 Оптическая плотность раствора моносulfосалицилата железа, содержащего 0,23 мг железа в 50 см³, оказалась равной 0,264 при толщине слоя 2 см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения

1) $1,5 \cdot 10^3$; 2) $2,6 \cdot 10^3$; 3) $1,7 \cdot 10^3$; 4) $1,6 \cdot 10^3$.

3 Оптическая плотность окрашенного раствора соли железа в кювете с толщиной слоя 5 см равна 0,750. Концентрация железа составляет

0,05 мг в 50 см³. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения

1) $9,51 \cdot 10^3$; 2) $5,61 \cdot 10^3$; 3) $7,75 \cdot 10^3$; 4) $8,38 \cdot 10^3$.

4 Рассчитайте минимально определяемую массу (мг) железа(III) по реакции с sulfосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя $l = 5$ см. Объем окрашенного раствора равен 5 см³; ϵ_λ равен 4000, а минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, составляет 0,010.

1) $1,396 \cdot 10^{-4}$; 2) $1,622 \cdot 10^{-4}$; 3) $1,715 \cdot 10^{-4}$; 4) $1,628 \cdot 10^{-4}$.

5 Рассчитайте минимально определяемое содержание (мкг) железа(III) по реакции с sulfосалициловой кислотой в аммиачной среде при $l = 5$ см и минимальном объеме окрашенного раствора 15 см³. Молярный коэффициент поглощения комплекса равен 4000. Минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,020

1) 0,12 мкг/см³; 2) 0,42 мкг/см³; 3) 0,32 мкг/см³; 4) 0,52 мкг/см³.

6 При фотометрировании раствора sulfосалицилатного комплекса железа получили оптическую плотность, равную 0,200. Раствор сравнения содержал 0,05 мг Fe в 50 см³. Определите концентрацию железа в растворе (моль/дм³), если измерения проводили при $l = 5$ см, $\epsilon_\lambda = 2500$

1) $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 2) $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³;

3) $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 4) $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

7 При фотометрировании раствора sulfосалицилатного комплекса железа получили оптическую плотность, равную 0,290. Раствор сравнения содержал 0,0576 мг Fe в 50 см³ при $l = 5$ см. Определите концентрацию железа в растворе, если известно, что $\epsilon_\lambda = 3000$

1) $1,38 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 2) $1,64 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³;

3) $1,71 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 4) $1,92 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

8 Молярный коэффициент поглощения sulfосалицилата железа(III) равен 4500. Какую навеску Fe₂(SO₄)₃·9H₂O следует растворить в 50 см³, чтобы из 5,00 см³ этого раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 см³ был

получен окрашенный раствор с оптической плотностью 1,200, если измерения проводить в кювете с $l = 2$ см

1) 0,4160 г; 2) 0,3987 г; 3) 0,4218 г; 4) 0,4078 г.

9 Светопропускание раствора KMnO_4 с концентрацией 5 мкг/см^3 , измеренное в кювете с $l = 520$ нм, равно 0,400. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения

1) $0,3 \cdot 10^4$; 2) $0,6 \cdot 10^4$; 3) $0,7 \cdot 10^4$; 4) $0,8 \cdot 10^4$.

10 Оптическая плотность раствора KMnO_4 , содержащего $0,12 \text{ мг Mn}^{2+}$ -ионов в 100 см^3 раствора, измеренная в кювете с $l = 3$ см при $\lambda = 525$ нм, равна 0,152. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения

1) $1,51 \cdot 10^3$; 2) $3,61 \cdot 10^3$; 3) $2,33 \cdot 10^3$; 4) $4,38 \cdot 10^3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Абакумова Н.А., Исаева Б.И., Анкудимова И.А., Александрова Р.Д. Химия: Лекции к курсу / Под ред. М.И. Лебедевой. Тамбов: ТГТУ, 1998. Ч. 2.
- 2 Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988.
- 3 Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1988.
- 4 Гузей Л.С., Сокольская Е.М. Общая химия. М.: Изд-во МГУ, 1989.
- 5 Заварзина Е.Ф., Анкудимова И.А. Химия: Лекции к курсу / Под ред. М.И. Лебедевой. Тамбов: ТГТУ, 1996. Ч. 1.
- 6 Князев Д.А., Старыгин С.Н. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1990.
- 7 Коровин Н.В., Масленникова Г.Н., Мигулина Э.И., Филиппов Э.Л. Курс общей химии. М.: Высшая школа, 1990.
- 8 Крестов Г.А. Теоретические основы неорганической химии. М.: Высшая школа, 1982.
- 9 Кузьменко Н.Е., Магдесиева Н.Н., Еремин В.В. Задачи по химии для абитуриентов. М.: Просвещение, 1992.
- 10 Рейтинг-система организации работы студента: Лабораторный практикум по химии / М.В. Ольшевский, В.В. Гурылев, С.В. Диденко и др.; Под ред. М.В. Ольшевского; Владим. гос. ун-т. Владимир, 1999.
- 11 Лебедева М.И., Анкудимова И.А. Сборник задач и упражнений по химии с решением типовых и усложненных задач. М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2002.
- 12 Лебедева М.И., Анкудимова И.А., Исаева Б.И., Александрова Р.Д. Практикум по химии / Тамб. гос. техн. ун-т. Тамбов, 1997.
- 13 Лучинский Г.П. Курс химии. М.: Высшая школа, 1985.
- 14 Некрасов Б.В. Учебник общей химии. М.: Химия, 1981.
- 15 Фролов В.В. Химия. М.: Высшая школа, 1986.
- 16 Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т. Курс химии. М.: Высшая школа, 1983.
- 17 Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1987.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	—	Н	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Н	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	—	—	—	Н	—	—	Н	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HS ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	—	Н	?	Н	Н	?	М	Н	Н	Н	?	?	?
HSO ₃ ⁻	Р	?	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	—	Н	Р	Р
HSO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO ₄ ²⁻	Р	?	Р	Р	Р	Н	М	Н	Н	?	?	Н	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
H ₂ PO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	Н	Н	Н	Н	Н	Н	?	?	?	?
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	—	Р	Р	—	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?

Р - растворяется (> 1 г на 100 г H₂O) М - мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O) Н - не растворяется (< 0,1 г на 100 г H₂O) ? - нет достоверных сведений о существовании соединения

Приложение 2

Константа диссоциации (K_д) некоторых кислот и оснований

Соединение	Степень диссоциации	K _д	Соединение	Степень диссоциации	K _д
H ₂ CO ₃	I	4,50·10 ⁻⁷	H ₂ S	I	6,00·10 ⁻⁸
	II	4,70·10 ⁻¹¹		II	1,00·10 ⁻¹⁴
Fe(OH) ₃	I	6,30·10 ⁻³	Fe(OH) ₂	II	5,50·10 ⁻⁸
	II	1,82·10 ⁻¹¹		H ₃ PO ₄	I
	III	1,36·10 ⁻¹²	II		6,30·10 ⁻⁸
H ₃ BO ₃	I	6,00·10 ⁻¹⁰		III	1,30·10 ⁻¹²
Mg(OH) ₂	II	2,50·10 ⁻³	Zn(OH) ₂	II	4,90·10 ⁻⁷

HCN	I	$7,90 \cdot 10^{-10}$	CH ₃ CO OH	I	$1,80 \cdot 10^{-8}$
HCOOH	I	$1,80 \cdot 10^{-4}$	H ₂ SO ₄	I	$1,70 \cdot 10^{-2}$
HNO ₂	I	$5,10 \cdot 10^{-4}$		II	$1,20 \cdot 10^{-8}$
NH ₄ OH		$1,80 \cdot 10^{-5}$	H ₂ C ₂ O ₄	I	$5,40 \cdot 10^{-2}$
H ₂ SO ₃	I	$1,60 \cdot 10^{-2}$	H ₂ SiO ₃	I	$2,20 \cdot 10^{-10}$
	II	$6,30 \cdot 10^{-8}$		II	$1,60 \cdot 10^{-12}$

Приложение 3

**Произведение растворимости (ПР) малорастворимых веществ
при 25 °С**

Соединение	ПР
Ag ₂ CO ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$
BaCO ₃	$4,9 \cdot 10^{-9}$
BaSO ₄	$1,8 \cdot 10^{-10}$
BaCrO ₄	$2,0 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
CaCrO ₄	$7,0 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,6 \cdot 10^{-9}$
CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$

Mg(OH) ₂	5,0·10 ⁻¹²
PbJ ₂	1,1·10 ⁻⁹
PbCl ₂	1,7·10 ⁻⁵
PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴
PbSO ₄	2,2·10 ⁻⁸
Pb ₃ (PO ₄) ₂	7,9·10 ⁻⁴³
SrSO ₄	3,2·10 ⁻⁷

Приложение 4

Константы нестойкости (K_н) комплексных ионов

Ион	K _н
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	9,3·10 ⁻⁸
[Ag(CN) ₂] ⁻	1,1·10 ⁻²¹
[Ag(NO ₂) ₂] ⁻	1,8·10 ⁻³
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	1,1·10 ⁻¹³
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	2,1·10 ⁻¹³
[CuCl ₄] ²⁻	8,5·10 ⁻²
[Cu(OH) ₄] ²⁻	7,6·10 ⁻¹⁷
[Cu(CN) ₄] ²⁻	5,0·10 ⁻³¹
[Co(CN) ₄] ²⁻	1,0·10 ⁻¹⁶
[Cd(CN) ₄] ²⁻	7,8·10 ⁻¹⁸
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	7,6·10 ⁻⁸
[Fe(CN) ₆] ³⁻	1,0·10 ⁻⁴²
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,0·10 ⁻³⁵
[Hg(CN) ₄] ²⁻	3,0·10 ⁻⁴²
[HgCl ₄] ²⁻	8,5·10 ⁻¹⁶
[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	1,9·10 ⁻⁹
[Ni(CN) ₄] ²⁻	1,8·10 ⁻¹⁴
[Zn(OH) ₄] ²⁻	7,1·10 ⁻¹⁶
[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	2,0·10 ⁻⁹
[Zn(CN) ₄] ²⁻	1,0·10 ⁻¹⁶

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Реакция	E_0 , В	Реакция	E_0 , В
$K^+ + e = K$	-2,92	$Cd^{2+} + 2e =$ Cd	-0,40
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2,91	$Co^{2+} + 2e =$ Co	-0,28
$Na^+ + e = Na$	-2,71	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0,25
$Mg^{2+} + 2e =$ Mg	-2,36	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,13
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,66	$H^+ + e = 1/2H_2$	0,00
$Mn^{2+} + 2e =$ Mn	-1,18	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,34
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76	$Ag^+ + e = Ag$	+0,80
$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0,74	$Hg^{2+} + 2e =$ Hg	+0,85
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,44	$Au^{3+} + 3e =$ Au	+1,50