

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

**к лабораторно-практическим занятиям по дисциплине  
«Химия с основами биогеохимии»**

Донецк  
2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ И  
ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

**к лабораторно-практическим занятиям по дисциплине  
«Химия с основами биогеохимии»**

для обучающихся по направлению подготовки  
20.03.01 «Техносферная безопасность» всех форм обучения

РАССМОТРЕНО  
на заседании кафедры  
прикладной экологии и охраны  
окружающей среды  
Протокол № 7 от 18.02.2021 г.

УТВЕРЖДЕНО  
на заседании учебно-издательского совета  
ДОННТУ  
Протокол № 3 от 10.03.2021 г.

Донецк  
2021

УДК 577.1(076)

М 54

**Составители:**

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии и охраны окружающей среды ДонНТУ;

Трошина Елена Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

**М 54**                    **Методические рекомендации к лабораторно-практическим занятиям по дисциплине «Химия с основами биогеохимии»** : для обучающихся по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» всех форм обучения / ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды ; сост.: В. В. Шаповалов, Е. А. Трошина. – Донецк: ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader. – Загл. с титул. экрана.

Методические рекомендации для проведения лабораторно-практических занятий разработаны с целью получения студентами практических знаний и экспериментальных навыков по дисциплине «Химия с основами биогеохимии». Рассматриваются теоретические и практические рекомендации к проведению химического эксперимента.

УДК 577.1(076)

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	6
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. Основные классы неорганических веществ	9
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. Установление формулы вещества	17
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. Определение эквивалентной и атомной массы металла	20
Лабораторно-практическое занятие 4. Окислительно-восстановительные реакции .	24
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. Тепловой эффект химической реакции	30
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. Скорость химической реакции	34
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7. Приготовление и определение концентрации раствора	39
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8. Ионообменные реакции	43
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9. Гидролиз солей	45
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10. Комплексные соединения	48
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 11. Качественные реакции в определении загрязняющих веществ	51
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12. Жесткость воды	63
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13. Коррозия металлов	68
ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 14. Определение подвижного алюминия и хлорид-ионов в почве	74
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	78

## **ВВЕДЕНИЕ**

Химия развивалась в основном как экспериментальная наука, поэтому лабораторный практикум является необходимой и обязательной составляющей учебного процесса при изучении этой дисциплины. При выполнении лабораторных работ студенты осваивают химические приборы, посуду и принадлежности, технику обращения с химическими реактивами, приемы проведения химических операций, методы обработки опытных данных. Они учатся сопоставлять, обрабатывать и анализировать результаты опытов и делать выводы.

## ТЕХНИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

При проведении лабораторных работ необходимо соблюдать общие правила работы в химических лабораториях и правила техники безопасности, уметь грамотно составить отчет по работе.

В лабораторных работах используются едкие, агрессивные и ядовитые вещества. Поэтому работа в химической лаборатории безопасна лишь при строгом соблюдении общих правил и требований техники безопасности. При выполнении работ необходимо соблюдать следующие *общие правила*:

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке.
2. Приступать к выполнению опыта лишь тогда, когда отчетливо уяснены цель и задачи его, когда обдуманы отдельные этапы выполнения опыта.
3. Опыты должны выполняться тщательно, аккуратно, без торопливости.
4. Необходимо соблюдать все требования, содержащиеся в методических указаниях к лабораторным работам.
5. После использования реактива его необходимо сразу ставить в штатив, чтобы не создавать беспорядка на рабочем месте и не перепутать реактивы при расстановке их в конце занятия.
6. В лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается есть, пить и заниматься посторонними делами.

7. После окончания работы обязательно вымыть руки.

Среди химических реагентов имеются ядовитые вещества, оказывающие токсическое воздействие на организм человека в целом (мышьяк, сурьма, свинец, ртуть и их соединения, галогены, сероводород, оксид углерода(II), аммиак, оксиды азота и др.), и агрессивные вещества, оказывающие локальные воздействия на кожу (кислоты и щелочи). При работе с ними необходимо соблюдать следующие *правила по технике безопасности*:

1. Все опыты с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, а также нагревание и выпаривание растворов производить только в вытяжном шкафу.
2. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать отверстием в сторону, а не к себе или соседу, так как может произойти выброс жидкости. Прогреть все содержимое пробирки, а не только снизу.
3. Определять запах газообразного вещества следует, не вдыхая пары полной грудью, а направляя их к себе движением руки.
4. Работы с кислотами и щелочами проводить так, чтобы реактивы не попадали на одежду, лицо, руки. Наливая раствор в пробирку, ее надо держать на некотором расстоянии от себя.
5. При обращении с неизвестными веществами необходимо проявлять повышенную осторожность. Ни в коем случае **нельзя пробовать вещество на вкус!**
6. Необходимо немедленно убрать все пролитое, разбитое и просыпанное на столах или на полу в лаборатории. В случае, если кислота прольется на пол, ее тут

же следует засыпать песком, собрать его и вынести из помещения. Облитое место нужно вымыть раствором соды.

7. Набор ядовитых и едких жидкостей в пипетки производить не ртом, а при помощи резиновой груши.

8. При измельчении сухих щелочей следует надевать предохранительные очки. Брать твердую щелочь только пинцетом или щипцами.

9. Нельзя употреблять для опытов вещества из капельниц, колб и упаковок без этикеток и с неразборчивыми надписями.

10. В химической лаборатории имеется аптечка. Надо уметь оказывать первую помощь пострадавшим, когда это необходимо:

Происшествие	Первая помощь
<i>ОЖОГИ</i>	
Ожоги огнем, паром, горячими предметами:	
I-й степени (краснота)	Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторить смачивание.
II-й степени (пузыри)	То же. Обрабатывать 5 %-ным раствором $\text{KMnO}_4$ или 5 %-ным раствором таннина.
III-й степени (разрушение тканей)	Покрыть рану стерильной повязкой и вызвать врача.
Ожоги кислотами, хлором или бромом	Промыть ожог большим количеством воды, затем 5 %-ным раствором $\text{NaHCO}_3$ .
Ожоги щелочами	Промыть обильно водой.
Ожоги глаз	При ожоге кислотами промыть 3 %-ным раствором $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При ожоге щелочами применять 2 %-ный раствор борной кислоты.
<i>ОТРАВЛЕНИЯ</i>	
Попадание едких веществ в рот и пищеварительные органы	При попадании кислот пить кашицу из оксида магния. При попадании щелочей пить раствор лимонной кислоты или очень разбавленной уксусной кислоты.
Отравление твердыми или жидкими веществами	Вызвать рвоту, выпив 1% -ный раствор сульфата меди(II).
Отравление газами	Пострадавшего немедленно вывести на свежий воздух.

11. При приготовлении растворов серной кислоты кислоту нужно лить в воду, а не наоборот, так как, вследствие сильного местного разогревания, возможно разбрызгивание концентрированной кислоты. При этом надо пользоваться тонкостенной склянкой или фарфоровой посудой.

12. Никаких веществ из лаборатории нельзя брать домой.

13. Металлическая ртуть и ее пары - сильный яд. Поэтому ртуть, пролитая при поломке приборов и термометров, должна быть тщательно собрана. Собирают ртуть с помощью амальгамированных пластинок из меди или белой жести.

**14.** При порезах стеклом рану нужно продезинфицировать раствором перманганата калия или спиртом, смазать йодом и перевязать бинтом. После оказания первой помощи пострадавшего направить к врачу.

**15.** В целях противопожарной безопасности химическая лаборатория снабжена огнетушителями, ящиками с песком, асбестовыми одеялами. Необходимо знать, где находятся противопожарные средства и порядок срочной эвакуации из лаборатории при пожаре.

**16.** Во всех случаях отклонения от нормального хода лабораторного занятия сообщать, преподавателю или дежурному лаборанту.

При выполнении лабораторной работы каждый студент пишет отчет по работе. В отчете должно быть отражено:

- 1) название работы и дата ее выполнения,
- 2) цель работы в целом и каждого отдельного опыта,
- 3) схема установки и описание,
- 4) порядок выполнения работы (ход работы),
- 5) таблица экспериментальных данных,
- 6) вычисление искомой величины,
- 7) расчет погрешности опыта,
- 8) Выводы.



# ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1.

## ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

### Теоретическая часть

Вещества подразделяются на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента, а сложные – из атомов различных элементов. Сложные вещества называются химическими соединениями.

**ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА** подразделяются на металлы и неметаллы. К неметаллам относятся вещества, образованные атомами 22-х химических элементов: водорода, благородных газов, галогенов, кислорода, серы, селена, теллура, азота, фосфора, мышьяка, углерода, кремния, бора. Все остальные химические элементы и образуемые ими простые вещества являются металлами. Металлы в химических реакциях способны только отдавать электроны, т. е. являются вос-становителями, поэтому в соединениях их атомы находятся всегда только в по-ложительных степенях окисления. Неметаллы в реакциях могут принимать и отдавать электроны, т. е. вести себя и как окислители и как восстановители, поэтому, степени окисления неметаллов в соединениях могут быть как отрицательными, так и положительными.

**СЛОЖНЫЕ ВЕЩЕСТВА** (химические соединения) очень многочисленны и разнообразны по составу и свойствам. Изучение веществ облегчает их классификацию, т.к. зная особенности классов соединений, можно охарактеризовать свойства их отдельных представителей. Основными классами неорганических соединений являются оксиды, гидроксиды и соли.

*Оксидами* называются соединения химических элементов с кислородом, в которых степень окисления кислорода равна -2. По химическим свойствам оксиды подразделяются на солеобразующие и несолеобразующие или безразличные (CO, NO, N<sub>2</sub>O и др.). Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные (Na<sub>2</sub>O, CaO, FeO и др.), кислотные (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и т.д.) и амфотерные (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO, SnO<sub>2</sub> и др.).

*Гидроксидами* являются соединения солеобразующих оксидов с водой. По типу и продуктам электролитической диссоциации в водных растворах и по химическим свойствам гидроксиды подразделяются на основания [Ba(OH)<sub>2</sub>, NaOH, Fe(OH)<sub>3</sub> и др.], кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и др.) и амфотерные основания [Zn(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> и др.].

*Соли* представляют собой продукты замещения атомов водорода в кислоте на металл или гидроксид-анионов в основаниях на кислотный остаток. Согласно теории электролитической диссоциации, солями называют вещества, при диссоциации которых образуются катионы металлов (а также NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-катион) и анионы кислотных остатков. Соли подразделяются на нормальные (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> и др.), кислые (NaHCO<sub>3</sub>, KHSO<sub>4</sub>, NaHS и др.), основные [ZnOHCl,

( $\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$  и т. д.], двойные [ $\text{KNaCO}_3$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  и др.] и оксо-соли ( $\text{SbOCl}$ ,  $\text{BiONO}_3$ ,  $\text{TiOCl}_2$  и др.).

Существуют соединения, которые не относятся к основным классам веществ: гидриды, карбиды, нитриды, комплексные соединения. Они изучаются на специальных занятиях.

### Экспериментальная часть

*Цель работы:* получить и исследовать свойства наиболее распространенных простых веществ и соединений.

#### Опыт 1. Получение и свойства водорода

Водород входит в состав кислот, оснований, кислых и основных солей и наиболее распространенного на Земле вещества – воды. Он применяется как восстановитель при получении металлов и во многих органических синтезах. В недалеком будущем водород будет использоваться как горючее вместо бензина, керосина, мазута, газа и угля, т. к. при его горении не образуется вредных примесей. Водород в промышленности получают электролизом воды, а в лабораториях – из кислот при их взаимодействии с металлами.

В пробирку поместить 2 - 3 гранулы цинка и прилить соляной кислоты до  $\frac{1}{3}$  объема пробирки. Выделяющийся водород собирать в течение 3 - 4 мин в перевернутую вверх дном более широкую пробирку. Не переворачивая пробирку, поднести к ней горящую спичку. Водород загорается с легким звуком «па».

В отчете написать уравнение реакции цинка с соляной кислотой, указать окислитель и восстановитель, составить электронные схемы окисления и восстановления. Объяснить, почему выделяющийся водород необходимо собирать, держа пробирку отверстием вниз. Указать, какие металлы, кроме цинка, можно использовать для получения водорода из соляной кислоты.

#### Опыт 2. Получение и свойства кислорода

Кислород – самый распространенный на Земле химический элемент: около половины (47 %) вещества земной коры приходится на кислород. Без кислорода невозможна жизнь, т. к. он поддерживает дыхание человека и животных. С его помощью сжигают топливо, получая тепло и электроэнергию. Кислород содержится в воздухе и в химических соединениях – воде, оксидах, гидроксидах, солях, органических веществах. Для промышленных целей кислород получают из воздуха, а в лабораториях – из веществ, которые при нагревании разлагаются с выделением  $\text{O}_2$ .

В сухую пробирку поместить два микрошпателя хлората калия  $\text{KClO}_3$  («бертолетова соль»), опустить в нее тлеющую лучинку. Пробирку нагреть на

спиртовке. Через некоторое время от начала нагревания тлеющая лучинка вспыхивает. Повторить опыт со смесью бертолетовой соли и диоксида марганца, смешанных в соотношении приблизительно 4:1 (по объему порошков).

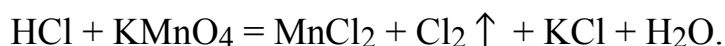
В отчете написать уравнение разложения  $\text{KClO}_3$  при нагревании и объяснить, почему вспыхивает тлеющая лучинка. Объяснить, почему во втором опыте время от начала нагревания пробирки до вспыхивания лучинки меньше, чем первом. Какую роль во втором опыте играет диоксид марганца?

### Опыт 3. Получение и свойства хлора

Самая мрачная страница в истории хлора – применение его в первой мировой войне в качестве боевого отравляющего вещества. Это произошло на одном из западных участков фронта, где англо-французские войска вели сражение с германской армией. Утром 22 апреля 1915 года германское командование провело первую в истории войн газовую атаку, выпустив около 180 т хлора. Облако тяжелого ядовитого желто-зеленого газа поразило более 15 тысяч человек, причем, примерно пять тысяч – насмерть. Это напоминает, как опасен хлор, по-этому все опыты с ним необходимо проводить *только в вытяжном шкафу*.

Хлор применяется для отбеливания бумаги и тканей, для получения соляной кислоты и хлорорганических соединений, среди которых наиболее известен поливинилхлорид (ПВХ), используемый для изоляции электрических проводов.

*а) Получение хлора.* В сухую пробирку внести два микрошпателя перманганата калия и 20 капель концентрированной соляной кислоты. Наблюдать протекание реакции:



В уравнении реакции найти окислитель и восстановитель, написать электронные схемы окисления и восстановления, проставить коэффициенты.

*б) Отбеливающие свойства хлора.* Три пробирки заполнить на  $\frac{1}{3}$  объема хлорной водой. В одну поместить лоскутки цветной материи, в другую - окрашенной бумаги, в третью прилить любого органического красителя. Через некоторое время все, что было окрашено, обесцвечивается. Отбеливающие свойства хлора объясняются протеканием двух последовательных реакций:



Атомарный кислород – сильнейший окислитель. Он окисляет органические красители и тем самым отбеливает материалы. Этими же реакциями объясняется применение хлора для дезинфекции помещений и для обеззараживания во-

допроводной воды. В отчете показать, у каких элементов изменяется степень окисления в реакциях 1 и 2. К каким типам относятся эти окислительно-восстановительные реакции?

#### Опыт 4. Получение металлов

Каждый металл может вытеснять из растворов солей все другие металлы, расположенные в ряду напряжений правее его. Это свойство используется для получения многих металлов.

Приготовить три пробирки. В первую пробирку внести 20 капель раствора сульфата меди, во вторую - столько же раствора сульфата кадмия, а в третью - нитрата свинца. В каждую пробирку опустить по одной грануле цинка. Наблюдать протекание реакции с выделением меди, кадмия и свинца на поверхности цинка. В отчете написать уравнения реакций, указать в каждой окислитель и восстановитель, записать электронные схемы окисления и восстановления.

#### Опыт 5. Получение и свойства оксидов

*а) Получение оксида магния окислением металла.* Серебристо-белый легкий металл магний при нагревании до 500 °С вспыхивает и быстро сгорает ослепительно ярким пламенем. Горение сопровождается ультрафиолетовым излучением и выделением большого количества тепла. На сильном выделении света при горении магния основано его применение для изготовления осветительных ракет и в фотографии («магниева вспышка»). Образующийся оксид MgO («жженая магнезия») применяется в медицине как средство от изжоги, как сорбент и катализатор, он входит в состав огнеупорных соединений.

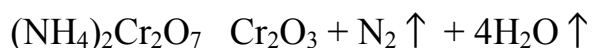
Взять щипцами небольшой кусочек стружки магния и поджечь его в пламени спиртовки. Горящий магний держать над фарфоровой чашкой. В чашку с образовавшимся оксидом магния добавить несколько миллилитров (20 - 25 капель) воды, размешать стеклянной палочкой и определить среду раствора индикатором: фенолфталеином, лакмусом или универсальной индикаторной бумагой.

В отчете описать опыт, составить уравнения реакций горения магния и взаимодействия оксида магния с водой, объяснить среду раствора и сделать вывод о химической природе оксида магния.

*б) Получение оксида хрома(III) разложением соли.* Темно-зеленый оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают разложением гидроксида хрома(III) и хромосодержащих солей. Он применяется в качестве пигмента, катализатора, полирующего материала, вводится в стекла для их окраски.

В фарфоровую чашку поместить небольшой горкой кристаллический дихромат аммония и ввести в центр горки горящую спичку. Наблюдать

разложение соли, которое вначале идет медленно, а затем убыстряется. Уравнение реакции:



Описать опыт и указать, какое природное явление он напоминает в уменьшенном масштабе. Переписать уравнение реакции, составить к ней электронные схемы окисления и восстановления и определить тип реакции.

в) *Получение CO<sub>2</sub> в аппарате Киппа.* Оксид углерода(IV) – углекислый газ CO<sub>2</sub>, содержится в небольшом количестве в атмосфере (0,03 %) и в растворенном виде в некоторых минеральных источниках. В технике его получают прокаливанием известняка по реакции:



а в лабораториях – разложением мрамора соляной кислотой в аппарате Киппа по уравнению:



Главным потребителем углекислого газа является пищевая промышленность: производство сахара, пива, газированной воды, мороженого («сухой лед»). Он применяется также для тушения пожаров и в качестве нагнетающего газа для перекачки легковоспламеняющихся жидкостей. В химической промышленности диоксид углерода используется в производстве соды Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

В течение примерно трех минут большую пробирку наполнять углекислым газом из аппарата Киппа, затем внести в нее 10 - 15 капель раствора NaOH, тотчас закрыть пробирку смоченным водой большим пальцем и встряхнуть, после чего пробирка свободно повисает на пальце. Углекислый газ взаимодействует со щелочью, в результате чего в пробирке образуется вакуум, и внешнее давление прочно прижимает ее к пальцу. Эту реакцию применяют в промышленности для удаления CO<sub>2</sub> из газовых смесей.

Углекислый газ тяжелее воздуха, поэтому его можно «переливать», как воду. В течение примерно трех минут заполнять углекислым газом химический стакан емкостью 200 мл. Затем «перелить» газ во второй стакан и опустить в него горящую лучинку. Пламя гаснет, т.к. углекислый газ не поддерживает горения.

В отчете нарисовать аппарат Киппа и описать, как он работает. Написать уравнение реакции получения CO<sub>2</sub> и его взаимодействия с NaOH. Сделать вывод о химической природе CO<sub>2</sub>.

г) *Изучение химических свойств оксида цинка.* Оксид цинка имеется в каждой квартире, в каждом помещении, где окна и двери окрашены белой краской. Эта краска (цинковые белила) является самой распространенной из всех белил. Оксид цинка применяется также как наполнитель при изготовлении белой резины, в косметике и в медицине.

В две пробирки поместить по одному микрошпателю порошкообразного оксида цинка. В первую пробирку добавить 15 - 20 капель одномолярной серной кислоты, а в другую - столько же 30 %-ного раствора NaOH. Для ускорения реакций пробирку подогреть на спиртовке или водяной бане. Записать уравнения реакций и сделать вывод о химической природе ZnO.

### Опыт 6. Реакция нейтрализации

Гидроксиды-основания подразделяются на растворимые и нерастворимые. Растворимые основания – это гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Они называются *щелочами*. Самое распространенное среди щелочей вещество – гидроксид натрия («едкий натр»). По масштабам производства и применения он занимает среди неорганических веществ третье место после серной кислоты и соды. В промышленности его получают электролизом раствора хлорида натрия, а в лабораторных условиях – взаимодействием натрия с водой. Эта реакция протекает бурно с разбрызгиванием получаемой щелочи, поэтому в учебных лабораториях этот опыт не проводят.

В результате реакций щелочей с кислотами среда раствора становится нейтральной. Независимо от состава реагирующих щелочей и кислот, все реакции нейтрализации выражаются одним и тем же ионным уравнением:



Реакции нейтрализации фиксируются по изменению окраски индикаторов. Заполнить пробирку 10 каплями раствора NaOH и добавить одну каплю фенолфталеина. Затем прибавлять по каплям раствор соляной кислоты до изменения окраски раствора. Опыт повторить ещё раз, заменив фенолфталеин сначала на метилоранж. В отчете написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде, и заполнить таблицу окраски индикаторов в различных средах.

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах:		
	в кислой	нейтральной	в щелочной

### Опыт 7. Получение и исследование малорастворимых оснований

Все металлы, кроме щелочных и щелочноземельных, образуют малорастворимые основания. Они применяются как сорбенты, катализаторы, красители и как исходные вещества при получении солей, оксидов и других соединений.

Из имеющихся в штативе реактивов получить следующие малорастворимые основания: гидроксид меди(II), гидроксид никеля(II), гидроксид железа(III), гидроксид висмута(III). Написать уравнения реакций, указать цвет осадков.

Пробирку с гидроксидом меди(II) подогреть на спиртовке или водяной бане до изменения цвета осадка (потемнения). Написать уравнение реакции разложения  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  при нагревании.

Из оставшихся трех пробирок осторожно слить воду и к оставшимся осадкам добавлять по каплям соляную кислоту до их полного исчезновения. Написать уравнения реакций между основаниями и соляной кислотой, указать цвет солей.

### Опыт 8. Получение и исследование амфотерных оснований

Амфотерность – наиболее интересное свойство многих гидроксидов. Оно означает их способность проявлять свойства как оснований, так и кислот. Оно проявляется тем сильнее, чем меньше радиус металла и выше его степень окисления (валентность). Поэтому среди гидроксидов одновалентных металлов ам-фотерные отсутствуют, среди двухвалентных их только пять [ $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ], среди трехвалентных – большинство [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , и др.], а гидроксиды четырехвалентных металлов все являются амфотерными. Гидроксиды металлов в более высоких степенях окисления уже являются кислотами ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ).

Получить в пробирке гидроксид цинка, добавляя к раствору его соли раствор разбавленного  $\text{NaOH}$  (осторожно, по каплям). Половину полученного осадка перенести в другую пробирку. На оставшийся в первой пробирке осадок подействовать хлороводородной (соляной) кислотой, на вторую – раствором  $\text{NaOH}$ .

В отчете описать опыт и наблюдения. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций: а) получения гидроксида цинка; б) его взаимодействия с  $\text{HCl}$ ; в) его взаимодействия с раствором  $\text{NaOH}$ . Провести и описать такой же опыт с гидроксидом алюминия, ответить на те же вопросы.

### Опыт 9. Получение и свойства кислот

*а) Получение хлороводородной (соляной) кислоты из ее соли.* Промышленный способ получения соляной кислоты – синтез из хлора и водорода. Эта реакция является классическим примером цепной реакции, на свету она может принимать взрывной характер, поэтому в учебных лабораториях ее не проводят. В отдельных случаях применяется старый способ получения хлороводородной кислоты – взаимодействием хлорида натрия с серной кислотой.

В сухую пробирку поместить один микрошпатель хлорида натрия и 10 - 15 капель концентрированной серной кислоты. Наблюдать выделение бесцветного

газа. Поднести к пробирке смоченную дистиллированной водой синюю лакмусовую бумагу и наблюдать изменение её окраски. Осторожно понюхать газ.

В отчете описать опыт и наблюдения, написать уравнение реакции, указать запах газообразного хлороводорода, объяснить изменение окраски лакмуса.

*б) Взаимодействие соляной кислоты с металлами.* В четыре пробирки налить по 10 капель разбавленной соляной кислоты. В первую опустить кусочек магния, во вторую – железа, в третью – цинка, в четвертую – меди. В отчете написать уравнения реакций. Объяснить, почему в четвертой пробирке реакция не идет.

*в) Взаимодействие азотной кислоты с оксидами.* В три пробирки поместить по одному микрошпателью оксидов цинка, меди и хрома. В каждую пробирку внести по 10 капель  $\text{HNO}_3$ . В отчете описать наблюдения и уравнения реакций.

*г) Взаимодействие серной кислоты с солями.* В три пробирки поместить по 10 капель растворов хлорида бария, нитрата свинца(II) и карбоната натрия. В каждую пробирку добавить по 5 - 6 капель серной кислоты. Наблюдать образование осадков в первых, двух пробирках и выделение газа в третьей. Составить уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. В общем выводе к опыту 10 сформулировать отношение кислот к металлам, оксидам, основаниям и солям.

### Опыт 10. Получение и свойства солей

*а) Получение солей свинца и серебра.* К пяти каплям раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  прибавить 5 капель раствора любого хлорида, например  $\text{KCl}$ . Наблюдать выпадение осадка  $\text{PbCl}_2$ . Самостоятельно подобрать реактивы и получить сульфат свинца  $\text{PbSO}_4$  и йодид свинца  $\text{PbI}_2$ . Описать опыты, написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Подобрать необходимые реактивы и самостоятельно получить галогениды серебра: хлорид, бромид и йодид. Обратит внимание на различную окраску солей (что используется в качественном анализе). Написать уравнения реакций.

*б) Взаимодействие солей со щелочами.* В трех пробирках провести реакции солей никеля ( $\text{NiSO}_4$ ), железа ( $\text{FeCl}_3$ ) и меди ( $\text{CuSO}_4$ ) с гидроксидом натрия ( $\text{NaOH}$ ) – все вещества использовать в растворенном виде. Описать, как протекают реакции, написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

*в) Взаимодействие солей с солями.* В трех пробирках смешать растворы следующих солей: в первой  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , во второй  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{KBr}$ , в третьей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaCl}$ . Описать наблюдения, составить уравнения реакций в первой и второй пробирках. Объяснить, почему в третьей пробирке реакция не идет.



г) *Взаимодействие солей с кислотами.* Соли взаимодействуют с кислотами в том случае, когда образующаяся новая кислота выпадает в осадок.

Налить в пробирку 4 - 6 капель раствора силиката натрия и добавить по каплям разбавленную соляную кислоту. Наблюдать образование гелеобразного осадка кремневой кислоты. В отчете описать опыт, составить уравнение реакции и описать внешние признаки геля кремневой кислоты.

д) *Окислительные свойства солей* (опыт «огонь – художник»). Нитраты щелочных металлов при нагревании выделяют кислород, поэтому используются как окислители в составе зажигательных смесей, пороха, ракетного горючего.

Концентрированным раствором  $\text{KNO}_3$  сделать рисунок на бумаге в виде спирали (линия должна быть непрерывной, без пересечений). Конец линии отметить карандашом. Подождать высыхания и исчезновения рисунка, после чего прикоснуться тлеющей спичкой к метке. Огонь продвигается по рисунку, проявляя его.

Описать опыт и объяснить его. В общем выводе к опыту 10 кратко перечислить способы получения солей и их важнейшие химические свойства.

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. УСТАНОВЛЕНИЕ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА

### Теоретическая часть

Формула химического соединения показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента входит в состав его молекулы. Массовые соотношения элементов в молекулах можно представить как отношение произведений соответствующих атомных масс на число атомов каждого элемента в молекуле, т. е. можно записать:

$$m_1 : m_2 : m_3 = xA_1 : yA_2 : zA_3,$$

где  $m_1, m_2, m_3$  – содержания элементов в данном соединении (%);  $x, y, z$  – число атомов этих элементов в молекуле;  $A_1, A_2, A_3$  – атомные массы элементов. Из этого уравнения следует:

$$x : y : z = \frac{m_1}{A_1} : \frac{m_2}{A_2} : \frac{m_3}{A_3},$$

что позволяет находить отношения между числами атомов в молекуле.

**Пример.** Вещество содержит 32,43 % натрия, 22,55 % серы и 45,02 % кислорода. Соотношение чисел атомов в формуле данного соединения:

$$x : y : z = \frac{32,43}{23} : \frac{22,55}{32} : \frac{45,02}{16} = 1,41:0,705:2,82.$$

Если самое меньшее число (0,705) принять за единицу, то данное отношение становится отношением целых чисел:

$$x : y : z = 2 : 1 : 4,$$

следовательно, формула соединения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Эта формула будет *простейшей*, поскольку полученное соотношение может быть выражено также и числами, кратными найденным.

Для установления *истинной* формулы необходимо знать молекулярную массу соединения; это позволяет найти истинное соотношение атомов в молекуле. Так, например, бензол содержит 92,3 % углерода и 7,7 % водорода. Найденная из этого состава простейшая формула  $\text{CH}$ . Но в действительности молекулярная масса бензола, определяемая по плотности его пара, равна не 13 (12+1), а 78. Следовательно, истинная формула бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

*Кристаллогидратами* называются кристаллические вещества, включающие молекулы воды, например гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и т.д. Кристаллогидраты при нагревании теряют кристаллизационную воду, переходя в безводные соли. Пользуясь этим, можно определить содержание воды кристаллогидрате, а затем, зная формулу безводной соли, рассчитать число молекул воды, присоединяющихся к одной молекуле безводной соли.

### Весы и взвешивание

В данной работе производится взвешивание на техно-химических весах, которые находятся непосредственно на рабочем месте. Весы смонтированы на подставке, имеющей установочные винты, с помощью которых весы устанавливаются в строго вертикальном положении.

Главной частью весов является колонка с коромыслом и чашками для взвешивания, регулировочные шайбы на обоих концах коромысла и арретир – устройство для перевода весов в нерабочее (арретированное) и в рабочее состояние. К весам прилагается коробочка с разновесами и пинцетом.

При взвешивании необходимо соблюдать следующие правила.

1. Проверить, вертикально ли стоят весы; неправильность положения устраняется с помощью установочных винтов.

2. Проверить, находятся ли весы в равновесии (по отклонению стрелки от середины шкалы при открытом арретире); неправильность устраняется с помощью регулировочных шайб на концах коромысла.

3. На чашки весов нельзя ставить горячие или грязные предметы.

4. Класть на весы разновесы и взвешиваемые предметы, а также снимать их с чашек можно только при арретированных весах.
5. Взвешиваемый предмет надо класть на левую чашку весов. Химические реактивы взвешивают на часовом стекле, в бюксе или на бумаге.
6. Разновесы следует брать только пинцетом и ставить на правую чашку весов. Набор разновесов содержит гирьки 100 г, 50 г, 20 г, 20 г, 10 г, 5 г, 2 г, 2 г, 1 г и пластинки 500 мг, 200 мг, 200 мг, 100 мг, 50 мг, 20 мг, 20 мг, 10 мг, с помощью которых можно найти любую массу от 0,01 до 211,10 г. В течение одной работы все взвешивания производятся на одних и тех же весах с одними и теми же разновесами.
7. При взвешивании разновес следует ставить на чашку весов, начиная с большего и постепенно переходя к меньшему. По окончании взвешивания записывают цену всех положенных на весы разновесов по пустым гнездам ящика, а затем запись проверяют по разновесам на чашке весов. После этого суммируют массы разновесов, и разновес убирают в ящик.
8. В конце работы весы должны оставаться чистыми и в полном порядке.

### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Определить содержания воды в кристаллогидрате.

*Ход работы.*

1. Во взвешенный тигель насыпать 0,5 - 1 г медного купороса. Тигель с кристаллогидратом взвесить на весах с точностью до 0,01 г.
2. Поместить тигель в нагретую песочную баню и выдержать 20 - 30 мин.
3. Перенести щипцами тигель в эксикатор и охладить.
4. Взвесить охлажденный тигель.
5. Повторить прокаливание тигля, снова охладить его в эксикаторе и взвесить. Если вес изменился не более чем на 0,01 г, прокаливание прекратить.
6. По результатам последнего взвешивания заполнить таблицу результатов:

Масса тигля, г	Масса тигля с кристаллогидратом, г	Масса кристаллогидрата, г	Масса тигля с веществом после прокаливания, г	Масса безводной соли, г	Масса воды, г

7. Вычислить количество (моль) воды, приходящееся на один моль  $\text{CuSO}_4$ , и записать формулу медного купороса, определенную опытным путем.
8. Определить ошибку опыта, исходя из того, что идеальная формула медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ И АТОМНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА

#### Теоретическая часть

Закон эквивалентов гласит: *массы взаимодействующих без остатка веществ относятся так, как их эквивалентные массы:*

$$\frac{m(B_1)}{m(B_2)} = \frac{M_{\text{Эж}}(B_1)}{M_{\text{Эж}}(B_2)}$$

**Эквивалентом** называется реальная или условная частица, которая соединяется с одним атомом или ионом водорода, либо замещает его.

Реальные частицы – это атомы или молекулы, а условные – их части, например,  $1/2$  атома кислорода,  $1/3$  молекулы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и т.п. (в действительности таких частиц не бывает). Масса такой частицы (эквивалента), выраженная в атомных единицах массы, называется эквивалентной массой, а масса одного моль ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) эквивалентов называется **молярной массой эквивалента**. Из определения следует, что эквивалентная масса – относительная величина, при этом сравнение идет с водородом, эквивалент которого – его атом, а эквивалентная масса равна единице.

**Примеры.** Хлор соединяется с водородом атом с атомом, образуя хлороводород ( $\text{HCl}$ ), следовательно, эквивалентом хлора является его атом. Кислород с водородом образует два соединения:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (пероксид водорода) и  $\text{H}_2\text{O}$  (вода). В первом соединении эквивалентом кислорода является его атом и эквивалентная масса равна шестнадцати. Во втором соединении эквивалентом кислорода является  $1/2$  атома и эквивалентная масса равна восьми.

Серная кислота содержит два атома водорода. В реакции замещения одного из них эквивалентом кислоты является ее молекула с эквивалентной массой 98, а в реакции замещения двух атомов водорода –  $1/2$  молекулы (условная частица) с эквивалентной массой 49.

Эквивалентные массы химических элементов и соединений используются при выражении концентрации растворов (молярная концентрация эквивалентов), при оценке жесткости воды, в расчетах по электролизу и т.д.

Через эквивалентную массу элемента может быть определена его атомная масса, так как они связаны между собой соотношением:

$$M_{\text{Эк}} = \frac{A_{\text{r}}}{Z} \quad \text{или:} \quad Z = \frac{A_{\text{r}}}{M_{\text{Эк}}}$$

где  $Z$  – валентность элемента.

При этом эквивалентная масса определяется экспериментально, а атомная масса рассчитывается приблизительно по закону Дюлонга и Пти, который гласит:

атомная теплоемкость (произведение удельной теплоемкости  $C$  и атомной массы) простых твердых веществ примерно одинакова и составляет в среднем:

$$C = 3 \times R,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль·К.

Разделив приблизительную атомную массу на эквивалентную массу, получают валентность элемента, которую округляют до ближайшего целого числа. После этого умножением эквивалентной массы на валентность получают более точное значение атомной массы

**Пример.** При взаимодействии 59,5 мг металла с кислотой выделилось 21,9 мл водорода (при 17 °С и 750 мм рт. ст.). Удельная теплоемкость металла 0,39 Дж/г. Вычислить атомную массу металла и определить, какой это металл.

*Решение.*

1) Переводим экспериментальные данные в систему СИ:

$$V = 21,9 \text{ мл} = 21,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3; \quad P = 750 \text{ мм рт. ст.} = \frac{750 \cdot 101325}{760} = 99991,8 \text{ Па};$$

2) По уравнению Клапейрона-Менделеева находим массу водорода:

$$m(H_2) = \frac{P \cdot V \cdot M(H_2)}{RT} = \frac{99991,8 \cdot 21,9 \cdot 10^{-6} \cdot 2}{8,31 \cdot 290} = 0,00182 \text{ г.}$$

3) По закону эквивалентов определяем эквивалентную массу металла:

$$M_{\text{эк}}(Me) = \frac{m(Me) \cdot M_{\text{эк}}(H)}{m(H_2)} = \frac{0,0595 \cdot 1}{0,00182} = 32,69 \text{ г/моль.}$$

4) По закону Дюлонга и Пти находим приблизительную атомную массу металла:

$$A_{\tau} \approx \frac{26}{C} = \frac{26}{0,39} = 66,67 \text{ г/моль.}$$

5) Определяем валентность:

$$Z = \frac{66,67}{32,69} \approx 2,04,$$

округляем до числа 2.

6) Рассчитываем точную атомную массу:

$$A_{\tau} = M_{\text{эк}}(Me) \cdot Z = 32,69 \cdot 2 = 65,38 \text{ г/моль.}$$

7) По периодической системе определяем металл: это цинк (Zn).

### Экспериментальная часть

Целью работы является установление эквивалентной и атомной массы неизвестного металла и его определение по периодической системе.

*Сущность метода.* Эквивалентную массу металла определяют по водороду, который выделяется при взаимодействии металла с серной кислотой. Теплоемкость металла сообщает преподаватель. Взвешивание металла производят на аналитических весах. Аналитические весы отличаются от техно-химических большей точностью и чувствительностью. В работе используются весы торсионного типа, которые позволяют взять навеску металла до десятых долей миллиграмма, т.е. с точностью 0,0001 г. Аналитические весы установлены на отдельном столе. Порядок взвешивания на торсионных весах описывается в прилагаемой к ним инструкции.

*Описание установки.* Реакцию металла с кислотой проводят на специальной установке, изображенной на рис. 1.

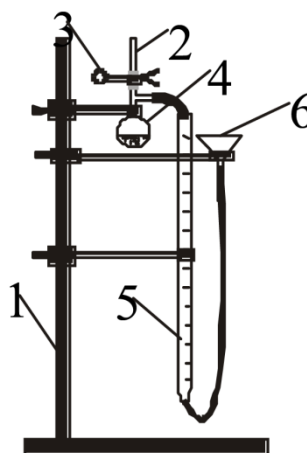


Рисунок 1. Схема установки для определения эквивалентной массы металла:

1 - штатив, 2 - пробирка, 3 - зажим, 4 - колба Вюрца, 5 - мерная бюретка, 6 - уравнивательная воронка

Установка собрана на химическом штативе (1). Она состоит из стеклянного реакционного сосуда (4), в котором находится кислота, мерной бюретки (5) для сбора выделяющегося водорода и уравнивательной воронки (6). Реакционным сосудом (4) является стандартная колба Вюрца объемом 50 мл с присоединенной пробиркой (2). Они соединены полихлорвиниловой или резиновой трубкой, которую можно пережимать съемным зажимом (3).

#### *Ход работы.*

1. Получив от преподавателя неизвестный металл, взвесить его на аналитических весах (0,02 - 0,03 г) и узнать у преподавателя его теплоёмкость; массу и теплоемкость записать в табл. 1.

2. Снять пробирку (2), поднять и закрепить уравнивательную воронку (6) на штативе в таком положении, при котором уровень столбика воды в мерной бюретке (5) находится вблизи крайнего верхнего деления. При необходимости долить в воронку воду. После этого перекрыть резиновую трубку зажимом (3), положить в пробирку (2) металл и вставить пробирку в резиновую трубку.

4. Проверить прибор на герметичность. Для этого опустить уравнивательную воронку (6) вниз примерно до  $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$  высоты штатива, наблюдая за уровнем воды в мерной бюретке (5). Если уровень воды не изменяется, то прибор герметичен, и на нем можно продолжить работу. Если уровень воды все время понижается, то прибор не герметичен. В этом случае принять меры к устранению неисправности или заменить установку.

5. Возвратить воронку (6) в исходное (верхнее) положение и записать уровень воды в мерной бюретке (5). Открыв зажим, сбросить металл в кислоту. Наблюдать протекание реакции и выделение водорода по понижению уровня

воды в мерной бюретке (5). Передвигать уравнительную воронку (6) вниз синхронно с понижением уровня воды в бюретке (5).

6. После окончания реакции выдержать около 10 мин для охлаждения водорода до температуры в помещении лаборатории (реакция идет с выделением тепла). После этого уровень воды в бюретке (5) и воронке (6) установить одинаковым и записать его.

7. Записать в табл. 1 показания термометра и барометра и остальные показатели опыта.

Таблица 1. Результаты эксперимента

№ п/п	Название величины	Обозначение	Ед. измер.	Числ. вел.
1	Масса металла	$M_{(Me)}$	г	
2	Удельная теплоемкость металла	$C$	Дж/г	
3	Начальный уровень воды в бюретке	$V_1$	мл	
4	Уровень воды после реакции	$V_2$	мл	
5	Объем водорода	$V_{(H_2O)}$	мл	
6	Температура в лаборатории	$T$	°С	
7	Температура по абсолютной шкале	$T$	К	
8	Давление по барометру	$P$	мм рт. ст.	
9	Давление водяного пара	$P_{(H_2O)}$	мм рт. ст.	
10	Давление водорода	$P_{(H_2)}$	мм рт. ст.	
11	Давление водорода	$P_{(H_2)}$	Па	

8. По примеру, приведенному во введении, вычислить эквивалентную массу металла, его валентность и атомную массу. При вычислении массы водорода иметь в виду, что в реакции выделяется влажный водород и поэтому его давление равно общему давлению по барометру за вычетом давления водяного пара (табл. 2):

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

Таблица 2. Давление водяного пара при различных температурах

$T, ^\circ C$	$P_{(H_2O)},$ кПа	$P_{(H_2O)},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ C$	$P_{(H_2O)},$ кПа	$P_{(H_2O)},$ мм рт. ст.	$T, ^\circ C$	$P_{(H_2O)},$ кПа	$P_{(H_2O)},$ мм рт. ст.
10	1,226	9,2	15	1,706	12,8	20	2,333	17,5
11	1,306	9,8	16	1,813	13,6	21	2,479	18,0
12	1,399	10,5	17	1,933	14,5	22	2,639	19,8
13	1,493	11,2	18	2,066	15,5	23	2,813	21,1
14	1,599	12,0	19	2,199	16,5	24	2,986	22,4

9. По полученной в опыте атомной массе найти данный металл в периодической системе и записать теоретическое (табличное) значение атомной массы.

10. Вычислить ошибку в определении атомной массы металла по формуле:

$$\eta = \frac{A_{\tau}^{\text{оп.}} - A_{\tau}^{\text{теор.}}}{A_{\tau}^{\text{теор.}}} \cdot 100\%.$$

11. Оформить отчет, сформулировать вывод.

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4.

### ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

#### Теоретическая часть

Окислительно-восстановительными называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов. *Окислением называется процесс повышения, а восстановлением – понижения степени окисления.* Атом, молекула или ион, в которых степень окисления элемента повышается, называется *восстановителем*, а в которых понижается – *окислителем*.

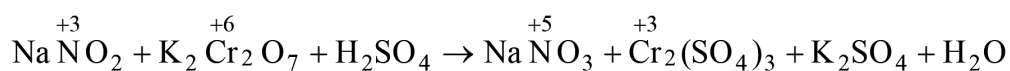
Согласно электронной теории, изменение степеней окисления в окислительно-восстановительных реакциях обусловлено *отдачей электронов* восстановителем и *присоединением* их окислителем.

Окислителями являются неметаллы (галогены, кислород, сера), молекулы или ионы, в которых центральный атом имеет высшую степень окисления ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и др.), катионы малоактивных металлов и водорода ( $\text{H}^+$ ). Восстановителями являются металлы, некоторые неметаллы (водород, углерод, кремний), ионы и молекулы, в которых имеется атом в низшей степени окисления ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и др.). Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями в зависимости от «партнера» и условий протекания реакции. О таких веществах говорят, что они обладают *окислительно-восстановительной двойственностью*; к ним относятся нитриты, сульфиты,  $\text{MnO}_2$  и др.

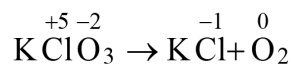
Окислительно-восстановительные реакции обычно делят на четыре группы:

1) Реакции межмолекулярного окисления-восстановления; это реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами, например:

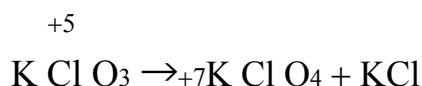




2) Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления; это реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов разных элементов, входящих в состав одного и того же вещества:



3) Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления); это реакции, в которых происходит увеличение и уменьшение степени окисления одного и того же элемента:



4) Реакции контрдиспропорционирования – это реакции, в которых участвуют два вещества с атомами одного и того же элемента в разных степенях окисления:

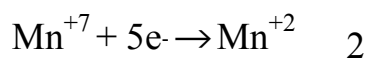
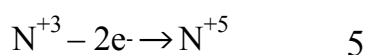
Нахождение стехиометрических коэффициентов в реакциях окисления-восстановления проводят двумя методами:

### 1. Метод электронного баланса

В методе электронного баланса сущность окислительно-восстановительных процессов выражают электронными схемами. Например, для реакции:



электронные схемы имеют вид



Цифры 5 и 2 – множители, которые являются коэффициентами при формулах восстановителя (нитрита натрия) и окислителя (перманганата калия). Подставив их в левую и правую части схемы и учитывая, что на связь с  $\text{K}^+$  и  $\text{Mn}^{2+}$  расходуется 3 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , получим уравнение:



### 2. Метод полуреакций

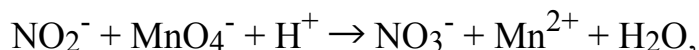
Этот метод используется для реакций в растворах электролитов. Он основан на составлении уравнений двух полуреакций (отдельно для процессов окисления

и восстановления) с их последующим суммированием. В уравнениях полуреакций должны выполняться законы сохранения вещества (сумма атомов в левой и правой частях должна быть одинаковой) и сохранение энергии (суммарный заряд всех частиц в левой и правой части должен быть одинаковым).

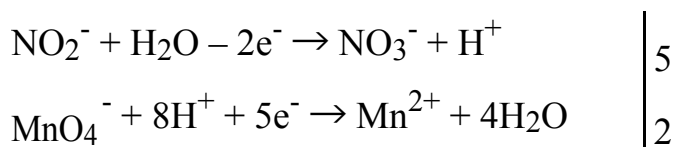
Например, для схемы реакции



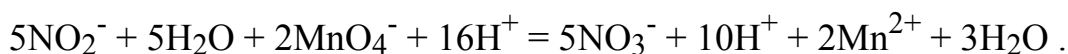
следует вначале составить схему реакций в ионном виде:



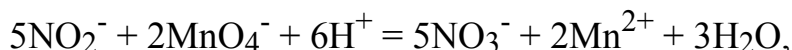
а затем записать полуреакции отдельно для процессов окисления и восстановления:



Помножив полуреакцию окисления на число 5, а полуреакцию восстановления на число 2 (при этом уравнивается и сокращается число электронов), производим их сложение:



Сократив подобные, получим ионное уравнение:



в соответствии с которым молекулярное уравнение реакции имеет вид



Полуреакции имеются в справочниках, но их можно составлять и самостоятельно, руководствуясь следующими правилами:

1. В *кислой среде* восстановитель при необходимости присоединяет атомы кислорода от воды, при этом образуются  $\text{H}^+$ -катионы; окислитель, наоборот, отдает атомы кислорода катионам водорода, при этом образуется вода.

2. В *нейтральной и щелочной средах* восстановитель при необходимости присоединяет атомы кислорода от  $\text{OH}^-$ -ионов (один атом от двух ионов), при этом образуется вода; окислитель, наоборот, отдает атомы кислорода молекулам воды, при этом образуются  $\text{OH}^-$ -ионы (два иона из одной молекулы).

### Экспериментальная часть

*Целью работы* является практическое ознакомление с наиболее распространенными окислителями и восстановителями, с различными типами окислительно-восстановительных реакций, с методами составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

### Опыт 1. Реакции с участием кислорода воздуха

Взять две пробирки, в одну поместить микрошпатель сульфата железа(II), в другую 2 – 3 капли раствора сульфата марганца(II). Сульфат железа растворить в воде, затем в обе пробирки ввести раствор щелочи КОН. Встряхивая пробирки, наблюдать потемнение осадков. Почему осадки темнеют?

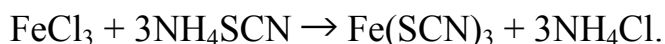
Составить уравнения реакций получения гидроксида железа(II) и марганца(II), их последующего окисления кислородом воздуха (в присутствии воды в качестве среды) до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ . Коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях подобрать методом электронного баланса. Отметить цвет осадков  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ;  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ . Сделать вывод о роли кислорода,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  в этих реакциях.

### Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия

В пробирку поместить 2 - 3 капли дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , добавить 7-8 капель серной кислоты, внести в подкисленный раствор один микрошпатель кристаллического сульфата железа(II), размешать. Наблюдать изменение окраски при протекании реакции. Записать схему реакции, учитывая, что продуктами является сульфат хрома(III), сульфат железа (III), сульфат калия и вода. Определить тип окислительно-восстановительной реакции, подобрать коэффициенты методами электронного баланса и полуреакций.

### Опыт 3. Окислительные свойства ионов металлов в высших степенях окисления

а) *Ион  $\text{Fe}^{3+}$  – окислитель.* В пробирку поместить 2 - 3 капли раствора хлорида олова(II) и добавить одну каплю раствора  $\text{FeCl}_3$ . Добавить к продуктам реакции одну каплю роданида аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . При появлении красного окрашивания раствора добавить еще две– три капли хлорида олова(II). Протекающие реакции записать последовательно: сначала окисление хлорида олова(II) до хлорида олова (IV), затем, если реакция прошла не до конца, записать уравнение качественной реакции на ионы  $\text{Fe}^{3+}$ :



В случае, если  $\text{Fe}^{3+}$  восстановился полностью, красная окраска раствора исчезает. Написать уравнение реакции восстановления  $\text{FeCl}_3$  хлоридом олова(II),

коэффициенты подобрать двумя методами, обратить внимание на то, что в этом случае они идентичны. Сделать вывод об окислительно-восстановительных свойствах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ .

б) *Ион  $\text{Bi}^{3+}$  – окислитель.* В пробирку поместить 2 - 3 капли хлорида олова(II), добавить по каплям раствор щелочи NaOH сначала недостаток, в результате чего в пробирке образуется белый осадок гидроксида олова(II)  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Затем прибавить избыток щелочи до полного растворения осадка с образованием тетрагидроксостанната(II) натрия по схеме:



К образовавшемуся тетрагидроксостаннату(II) натрия добавить 3 - 4 капли нитрата висмута(III). Происходит окислительно-восстановительная реакция, уравнение которой записать самостоятельно, учитывая, что она происходит в щелочной среде и что в результате реакции образуется гексагидроксостаннат(IV) натрия, висмут (в виде осадка черного цвета) и нитрат натрия. Подобрать стехиометрические коэффициенты двумя методами. К какому типу относится реакция? Указать в ней окислитель и восстановитель.

#### Опыт 4. Термическое разложение дихромата аммония

В фарфоровую чашку поместить немного кристаллического дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Зажженной спичкой прикоснуться к его поверхности. Что наблюдается в ходе реакции? Описать ход реакции. Записать схему реакции, учитывая, что продуктами разложения является оксид хрома(III), свободный азот и вода. Уравнять реакцию методом электронного баланса. Каков тип этой реакции? Какое природное явление в уменьшенном масштабе она напоминает?

#### Опыт 5. Влияние среды на окислительные свойства перманганата калия

Перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  является сильным окислителем. В зависимости от среды восстановление перманганат-иона происходит по-разному.

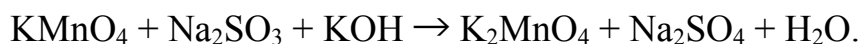
а) *Восстановление  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде.* В пробирку поместить 3 - 4 капли перманганата калия, добавить 5 - 10 капель раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем внести один микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Что наблюдается при этом?

Написать уравнение реакции самостоятельно, учитывая, что продуктами являются сульфат марганца(II), сульфат натрия, сульфат калия и вода. Подобрать в ней коэффициенты методом полуреакций.

б) *Восстановление  $\text{MnO}_4^-$  в нейтральной среде.* Опыт проводится аналогично описанному в пункте 5 а, только вместо серной кислоты в пробирку прибавить воду (5 - 8 капель), а затем один микрошпатель сульфита натрия. Образуются

коричневый осадок диоксида марганца, а  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , окисляется до  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Написать уравнение реакции подобрать коэффициенты методом полуреакций.

в) *Окислительные свойства  $\text{MnO}_4^-$  в сильнощелочной среде.* Порядок проведения опыта аналогичен описанному в опыте 5а: к раствору перманганата калия добавить 5 - 10 капель концентрированной щелочи  $\text{KOH}$ , затем всыпать 1 микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Схема реакции:



Подобрать стехиометрические коэффициенты самостоятельно.

*Примечание:* Если добавляется щелочь  $\text{NaOH}$ , то в качестве продуктов образуются одновременно манганат натрия и манганат калия.

В отчете описать опыт, отметить окраску манганата калия, привести уравнение реакции и подобрать в нём коэффициенты методом полуреакций.

г) *Окислительные свойства перманганата калия в слабощелочной среде.* При использовании в качестве среды разбавленного раствора щелочи и последующем действии сульфита натрия реакция протекает по схеме, описанной в опыте 5б. Только в самый первый момент может наблюдаться зеленое окрашивание раствора вследствие образования манганата калия (как в опыте 5в):



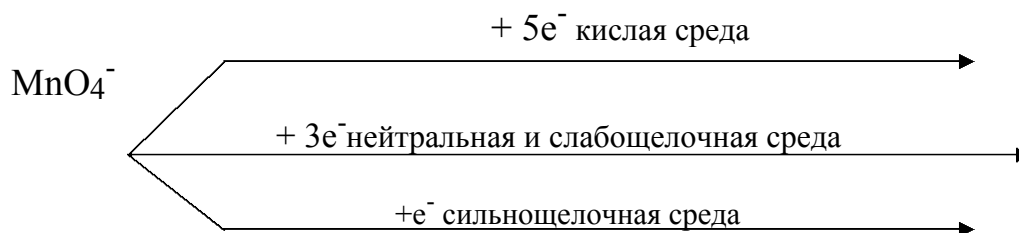
Но вскоре цвет раствора начинает меняться, т. к. образующийся манганат-ион в нейтральной и слабощелочной средах является нестабильным:



так что конечным продуктом восстановления перманганат-иона в нейтральных и слабощелочных растворах является оксид марганца(IV).

Подобрать коэффициенты к обеим схемам окислительно-восстановительных реакций. К каким типам они относятся?

Вывод о влиянии среды на окислительные свойства перманганата калия рекомендуется сделать по следующей схеме:



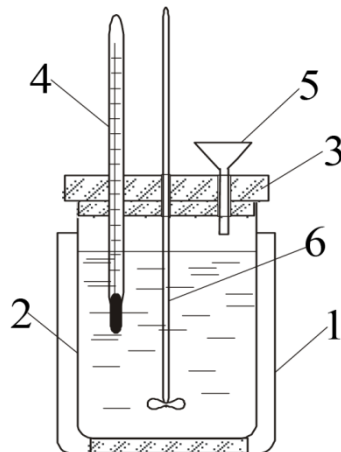
Записать против каждой стрелки соответствующий продукт (по опытам 5а,б,в,г) с указанием его окраски. В какой среде перманганат-ион восстанавливается максимально, а в какой – минимально?

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

### Теоретическая часть

Все химические реакции сопровождаются поглощением или выделением тепловой энергии. Реакции, идущие с выделением тепла, называются *экзотермическими*, а с поглощением тепла – *эндотермическими*. Количество выделенного или поглощенного тепла называется тепловым эффектом реакции.

Экспериментальное определение тепловых эффектов химических реакций проводят в специальных устройствах – калориметрах. Калориметр представляет собой сосуд, снабженный теплоизолирующей рубашкой для уменьшения теплообмена с окружающей средой. Простейший калориметр (рис. 1) состоит из двух стаканов: наружного (1) и внутреннего (2) – собственно калориметра, установленного на теплоизолирующей подставке и снабженного крышкой (3) с отверстиями для термометра (4), воронки (5) и мешалки (6). Чтобы свести потери тепла к минимуму, внутренний стакан не должен касаться стенок внешнего.



1 – наружный стакан, 2 – внутренний стакан, 3 – крышка, 4 – термометр, 5 – воронка, 6 – мешалка

Рисунок 1. Схема простейшего калориметра:

Количество теплоты, выделившейся или поглощенной, рассчитывается по формуле:

$$Q = K \cdot \Delta T,$$

где  $K$  – теплоемкость калориметра,  $\Delta T$  – изменение температуры в ходе реакции

По физическому смыслу теплоемкость калориметра есть количество теплоты, необходимое для нагрева всех его частей на один градус. Она складывается из теплоемкости реакционной раствора ( $C_p \cdot m_p$ ) и теплоемкости внутреннего стакана ( $C_{ст} \cdot m_{ст}$ ):

$$K = C_p \cdot m_p + C_{ст} \cdot m_{ст} .$$

Поскольку концентрация раствора мала, удельная теплоемкость его принимается равной теплоемкости воды, т.е. 4,18 Дж/г·К; масса раствора известна и теплоемкость раствора легко может быть вычислена. Однако теплоемкость стакана неизвестна, и её необходимо определить экспериментально. Поэтому данная работа выполняется в два этапа:

- 1) определение теплоемкости калориметра (опыты 1 или расчёт);
- 2) определение теплоты реакции (опыты 2 - 4).

### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Определить тепловой эффект реакций гашения извести, нейтрализации щёлочи кислотой и взаимодействия алюминия с соляной кислотой.

#### Опыт 1. Определение теплоемкости калориметра с помощью горячей воды

*Ход опыта.*

1. Записать температуру пустого калориметра ( $T_1$ ).
2. В отдельный стакан набрать с помощью мерного цилиндра 100 мл нагретой до 50 - 60 °С воды, температуру измерить с точностью до 0,1 °С и записать ( $T_2$ ). Быстро вылить нагретую воду во внутренний стакан калориметра. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру воды в калориметре и показания термометра заносить в таблицу:

Время, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, ^\circ\text{C}$											

В ходе измерений наблюдается три периода:

- 1) температура в калориметре быстро уменьшается (нагревается внутренний стакан калориметра);
- 2) температура стабилизируется (наступает тепловое равновесие);
- 3) температура медленно уменьшается (за счет рассеивания тепла).

Для расчетов теплоемкости брать температуру второго периода, остающуюся постоянной в течение 2 – 3 мин. Эту температуру назовём равновесной и обозначим символом  $\theta$  (греч. «тэта»)

Количество теплоты, сообщенное калориметру нагретой водой, определяется по уравнению:

$$Q = C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - \theta).$$

Количество теплоты, поглощенное калориметром, определяется по уравнению:

$$Q = K(\theta - T_1).$$

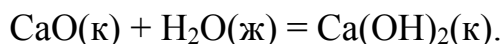
Поскольку левые части уравнений (3) и (4) равны, то приравниваем правые части и получаем формулу для расчета теплоемкости калориметра:

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_2 - \theta)}{\theta - T_1} = \frac{4.18 \cdot 100 \cdot (T_2 - \theta)}{\theta - T_1}.$$

Определяемая по формуле (5) величина  $K$  измеряется в Дж/град.

### Опыт 2. Определение теплоты реакции гашения извести

Реакцией гашения извести называется взаимодействие оксида кальция с водой, которое сопровождается выделением тепла и описывается уравнением:



*Ход опыта.* 1. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл воды, выдержанной при комнатной температуре, температуру записать ( $T$ ).

2. На технохимических весах взвесить 5 – 10 г оксида кальция.

3. Всыпать оксид кальция в калориметр. Постоянно перемешивая, через каждую минуту замерять температуру и записывать ее в таблицу, такую же, как в опытах 1 и 2.

В ходе опыта наблюдается три периода: 1) температура повышается, так как идет экзотермическая реакция; 2) температура стабилизируется и некоторое время остается постоянной; 3) температура понижается из-за рассеивания тепла.

Для вычисления брать температуру второго периода, обозначив ее  $\theta$  («тета»).

*Ход вычислений.*

1. Вычислить количество тепла, выделившегося в калориметре по формуле:

$$Q = K \cdot \Delta T = K \cdot (\theta - T),$$

где  $K$  – теплоемкость калориметра, определенная в опыте 1.

2. Исходя из молярной массы и навески оксида кальция, пересчитать полученный результат на тепловой эффект реакции, обозначив его  $\Delta H^\circ_{\text{оп}}$  («дельта аш нулевое опытное») и выразив его в кДж/моль.



3. Исходя из энтальпий образования  $\text{CaO}$  (-635,5 кДж/моль),  $\text{H}_2\text{O}$  (-285,3 кДж/моль) и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (-986,6 кДж/моль), вычислить теоретическое значение теплового эффекта реакции  $\Delta H^\circ_{\text{теор}}$ .

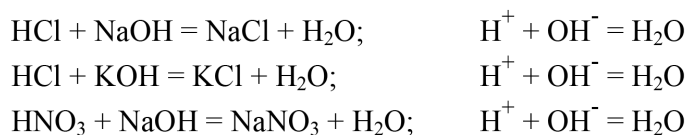
4. Вычислить ошибку опыта (в %) по формуле:

$$\eta = \pm \frac{\Delta H^\circ_{\text{ТЕОР}} - \Delta H^\circ_{\text{ОП}}}{\Delta H^\circ_{\text{ТЕОР}}} \cdot 100\%.$$

В выводе указать на возможные причины ошибки опыта.

### Опыт 3. Определение теплоты реакции нейтрализации

Реакцией нейтрализации называется взаимодействие сильных кислот со щелочами, которое описывается одним и тем же ионным уравнением образования воды. Например:



По этой причине теплота нейтрализации не зависит от состава кислот и щелочей и всегда равна одной и той же величине  $-57,2$  кДж/моль.

*Ход опыта.* 1. Получить у лаборанта однонормальные растворы кислоты и щелочи, выдержанные при комнатной температуре; температуру (Т) записать.

2. Отмерить мерным цилиндром 50 мл кислоты и налить ее в калориметр.

3. Отмерить с помощью другого мерного цилиндра 50 мл раствора щелочи, влить ее через воронку в кислоту и перемешать. Наблюдать изменение температуры и записывать ее значения в таблицу, такую же по форме, как в опытах 1 и 2.

В ходе опыты наблюдается три периода: 1) температура повышается, т.к. идет экзотермическая реакция нейтрализации; 2) температура стабилизируется и некоторое время остается постоянной; 3) температура понижается из-за рассеивания тепла. Для вычисления брать температуру второго периода.

*Ход вычислений.* 1. Вычислить количество тепла, выделившегося в калориметре по формуле:

$$Q = K \cdot \Delta T = K \cdot (\theta - T),$$

где  $K$  – теплоемкость калориметра (рассчитанная или определенная в опыте 1).

2. Определить количества (моль) кислоты и щелочи, взятые для опыта, и количество образующейся воды.

3. Вычислить энтальпию нейтрализации в кДж/моль и погрешность опыта.

### Опыт 4. Определение теплоты реакции алюминия с соляной кислотой

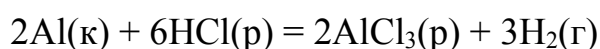
*Ход опыта.* 1. На техно-химических весах взять навеску порошка или стружки алюминия массой около 0,5 г.

2. Во внутренний стакан калориметра налить 100 мл одномолярного раствора соляной кислоты и всыпать в него навеску алюминия при постоянном перемешивании раствора.

3. Наблюдать протекание реакции, записывая в таблицу, такую же, как в опытах 1 - 4, значение температуры раствора.

4. По значению максимальной (равновесной) температуры вычислить количество выделившегося тепла и рассчитать тепловой эффект реакции  $\Delta H^\circ_{\text{оп}}$ .

5. По уравнению реакции:



вычислить теоретическое значение теплоты реакции по стандартным энтальпиям образования  $\text{HCl}(р)$  (-167,5 кДж/моль) и  $\text{AlCl}_3(р)$  (-672,3 кДж/моль).

6. Определить погрешность опыта и в отчете указать на ее возможные причины.

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

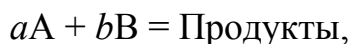
### Теоретическая часть

Химические реакции очень сильно отличаются по скорости протекания. Например, взаимодействие водорода с хлором на свету происходит мгновенно (взрыв), а коррозия металлов длится годами. Скорость химических реакций изучает *химическая кинетика*.

В химической кинетике реакции подразделяются на простые и сложные. Простые реакции протекают без образования промежуточных соединений (в одну стадию), а сложные – в две или несколько стадий. Каждая стадия сложной реакции может рассматриваться как простая реакция. Среди последовательных стадий сложной реакции всегда имеется одна стадия, которая ограничивает скорость протекания всей реакции в целом. Эта стадия называется *лимитирующей* стадией сложной реакции. Скорости всех других последовательных стадий равны скорости лимитирующей стадии и, следовательно, равны между собой.

Скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, эта зависимость устанавливается *законом действующих масс для скорости реакции*.

Согласно этому закону, для реакции, имеющей химическое уравнение:



скорость реакции определяется выражением:

$$V = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta},$$

где:  $k$  – константа скорости реакции,  $[A]$ ,  $[B]$  – молярные концентрации реагентов.

Показатели степени  $\alpha$ ,  $\beta$  называются *частным кинетическим порядком* реакции по веществам А, В соответственно.

Сумма частных порядков реакции  $\alpha + \beta = p$  представляет собой *общий кинетический порядок реакции*.

Существуют реакции нулевого порядка ( $p = 0$ ), первого порядка ( $p = 1$ ), второго порядка ( $p = 2$ ) и третьего порядка ( $p = 3$ ). В некоторых случаях порядок реакции выражается не целым, а дробным числом.

Для простых реакций частные порядки совпадают с коэффициентами перед реагентами в химическом уравнении реакции, а общий порядок равен сумме всех коэффициентов в левой части уравнения реакции. Для сложной реакции, как правило, порядок не совпадает с коэффициентами перед реагентами, но совпадает с порядком её лимитирующей стадии.

*Примечание.* Для некоторых сложных реакций кинетический порядок совпадает с коэффициентами перед реагентами; такие реакции в химической кинетике называются *формально простыми*.

Кинетический порядок реакции определяют обычно графическим методом.

В реакциях нулевого порядка скорость реакции остается постоянной. График экспериментальных данных для такой реакции в координатах  $V$  (скорость) –  $C$  (концентрация) представляет прямую линию, параллельную оси абсцисс (рис. 2,а). В реакциях первого порядка скорость возрастает пропорционально концентрации (рис. 2,б). В реакциях, порядок которых больше единицы, между  $V$  и  $C$  наблюдается экспоненциальная зависимость (рис.2,в).

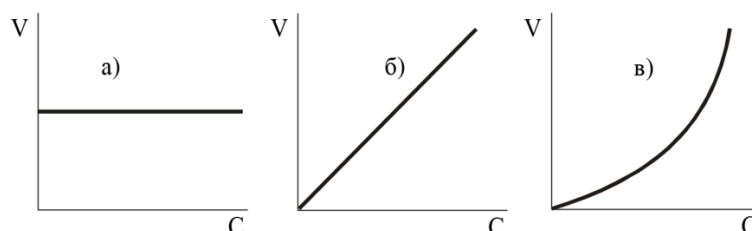


Рисунок 1. Зависимость скорости ( $V$ ) от концентрации ( $C$ ) в реакциях нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка

Для того, чтобы участвовать в реакции, молекулам необходима избыточная энергия по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре. Эта избыточная энергия называется *энергией активации* реакции; она обозначается

$E_a$  и измеряется в кДж/ моль. Константа скорости реакции и её энергия активации связаны уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Энергия активации  $E_a$  и множитель  $A$  (его называют *предэкспоненциальным множителем*) являются постоянными величинами, характеризующими данную реакцию; в отличие от константы скорости  $k$ , они не зависят от температуры.

Энергию активации можно найти, если измерить константу скорости реакции при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ . При вычислении энергии активации потребуются не абсолютные значения константы скорости, а их отношение ( $k_2 : k_1$ ). Это то же самое, что отношение скоростей реакции при двух температурах ( $V_2 : V_1$ ), или отношение времени протекания реакции при  $T_1$  к её времени при  $T_2$  ( $\tau_1 : \tau_2$ ), так как все эти отношения равны между собой:

$$k_2 : k_1 = V_2 : V_1 = \tau_1 : \tau_2.$$

Формулу для вычисления  $E_a$  можно легко получить, если записать уравнение Аррениуса два раза – для температур  $T_1$  и  $T_2$ :

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{и} \quad k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

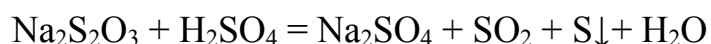
и разделить второе уравнение на первое. После преобразований получается формула:

$$E_a = \frac{2,3 R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{\tau_1}{\tau_2}.$$

### Экспериментальная часть

*Целью работы* является экспериментальное определение кинетических параметров химической реакции: порядка реакции и энергии активации.

*Сущность метода.* В данной работе исследуется реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой. Реакция описывается уравнением:



Один из продуктов реакции (сера) по ходу реакции образуется в виде очень мелких невидимых вначале *коллоидных* частиц. Когда количество серы возрастает, её частицы начинают соединяться между собой (*коагулировать*) и становятся заметными благодаря тому, что рассеивают свет. Рассеяние света коллоидными частицами серы наблюдается в виде голубоватого окрашивания раствора, напоминающего слабое свечение. Это явление называется

*опалесценцией*. При проведении эксперимента необходимо измерять промежуток времени между двумя моментами: моментом начала реакции и моментом, когда становится видимой опалесценция. Этот промежуток принимается за время протекания реакции ( $\tau$ ). Величина, обратная  $\tau$ , пропорциональна скорости реакции ( $V$ ). Далее для краткости эту величину будем называть скоростью реакции.

Чтобы выполнить работу, необходимо провести две серии измерений. Первая серия выполняется при различных концентрациях тиосульфата натрия, в то время как концентрация серной кислоты берется одинаковой для всех измерений в этой серии. Эта серия дает скорость реакции как функцию концентрации тиосульфата натрия:

$$V = f([\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3])$$

Во второй серии переменной величиной является концентрация серной кислоты, в то время как концентрация тиосульфата натрия поддерживается постоянной. Этой серией определяется скорость реакции в зависимости от концентрации серной кислоты:

$$V = f([\text{H}_2\text{SO}_4])$$

Объединив измеренные таким образом две зависимости скорости от концентраций реагентов, получают уравнение, связывающее скорость реакции с обеими переменными концентрациями реагентов. Это и будет уравнение закона действующих масс или *кинетическое уравнение реакции*:

$$V = k[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]^\alpha [\text{H}_2\text{SO}_4]^\beta$$

Неизвестными величинами, которые нужно определить, являются показатели степени  $\alpha$  и  $\beta$ , т.е. порядок реакции по тиосульфату натрия и серной кислоте.

### Опыт 1. Определение кинетического порядка по тиосульфату натрия

#### *Ход опыта.*

1. В пяти отдельных пробирках приготовить пять растворов тиосульфата натрия с различными концентрациями. В первую пробирку налить из капельницы 2 капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , во вторую – четыре, в третью – шесть, четвертую – восемь и в пятую – десять капель раствора. После этого объем раствора в каждой пробирке довести до 12 капель добавлением воды: в первую пробирку внести 10 капель воды, во вторую – 8, в третью – 6, в четвертую – 4 и пятую – 2. Если принять концентрацию первого раствора за единицу, то следующие будут иметь концентрации два, три, четыре и пять.

2. В приготовленных пробирках с растворами  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  провести реакции с серной кислотой. Для этого в каждую из них добавить одну каплю серной кислоты. Каждый раз по секундомеру определить время реакции (достижение одинаковой интенсивности опалесценции).

3. Вычислить значения скорости реакции и заполнить таблицу:

Номер Опыта	Число капель тиосульфата натрия	Число капель воды	Концентрация тиосульфата натрия, С	Время реакции, $\tau$	Скорость реакции, $V = 1/\tau$
1	2	10	1		
2	4	8	2		
3	6	6	3		
4	8	4	4		
5	10	2	5		

4. Построить график зависимости скорости реакции от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , по виду, которого, установить частный кинетический порядок реакции по тиосульфату натрия.

### Опыт 2. Определение кинетического порядка по $\text{H}_2\text{SO}_4$

1. Приготовить три пробирки с растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разной концентрации. Для этого в первую пробирку налить одну каплю серной кислоты, во вторую 2, а в третью 3 капли; после этого в каждую пробирку добавить дистиллированную воду так, чтобы объемы растворов во всех пробирках были одинаковыми – по 8 капель.

2. Раствор тиосульфата натрия в этом опыте берется одинаковым – четыре капли. Чтобы результат опыта был более точным, четыре капли раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  поместить в отдельную пробирку, а затем в неё вливать раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из одной, из трёх заранее приготовленных, пробирки. Время реакции измеряется таким же образом, как и в первой серии; затем также заполняется таблица.

Номер опыта	Число капель $\text{H}_2\text{SO}_4$	Число капель $\text{H}_2\text{O}$	Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$	Время реакции, $\tau$	Скорость реакции, $V = 1/\tau$
1	1	7	1		
2	2	6	2		
3	3	5	3		

3. По полученным опытными результатами построить график зависимости скорости реакции от концентрации серной кислоты. Вид полученного графика позволяет определить частный кинетический порядок реакции по серной кислоте. Зная оба частных порядка, написать кинетическое уравнение реакции.

### Опыт 3. Определение энергии активации

В данном опыте определяется энергия активации той же реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой. Для этого время её протекания измеряется при трёх разных температурах, но при одинаковых концентрациях реагентов. Опыт проводится следующим образом.

1. В трёх пробирках приготовить одинаковые объемы раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  одной и той же концентрации. Рекомендуется в каждой пробирке к двум каплям раствора тиосульфата натрия, взятого из штатива с реактивами, добавить десять капель дистиллированной воды.

2. В первой пробирке реакция проводится при обычной температуре. Для этого пробирку перед началом реакции поместить на 3 - 5 мин в термостат, имеющий комнатную температуру, так чтобы раствор в пробирке принял температуру термостата. В качестве термостата используется химический стакан с водой; температура воды в термостате контролируется термометром. После того, как температура установилась, в пробирку добавляется одна капля серной кислоты и измеряется время реакции.

Температура термостата повышается (прибавлением горячей воды) на десять градусов. Вторая пробирка с  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  термостатируется в течение 5 мин при новой температуре и в ней точно также проводится реакция с одной каплей серной кислоты. Таким же образом с интервалом в десять градусов проводится измерение времени протекания реакции в третьей пробирке. Данные заносятся в таблицу:

Номер пробирки	1	2	3
Температура, °С			
Температура, К			
Время реакции $\tau$ , с			
Скорость реакции, $V = 1/\tau$			

4. Для каждой пары из двух температур вычислить величину энергии активации. После этого, исходя из трёх полученных значений энергии активации, вычислить среднее значение энергии активации.

5. Определить ошибку опыта, сравнив найденное значение энергии активации с известным по литературе (35 кДж/ моль). Описать опыт и сделать вывод.

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7.

### ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

#### Теоретическая часть

В химической практике, а также в быту часто возникает необходимость в приготовлении растворов различной концентрации. Способов приготовления растворов много, но каждый из них обладает своими преимуществами и недостатками. Например, приготовление раствора по «правилу креста» не требует сложных расчетов, но довольно велика относительная погрешность приготовления (до 10 %). Можно приготовить раствор с помощью фиксанала – это герметично запаиваемая стеклянная ампула с точно взятой навеской сухого вещества или точным объемом кислоты. В этом случае достигается самая высокая точность приготовления, но из-за высокой стоимости фиксаналов растворы на их основе готовят в редких случаях. Наиболее оптимальным является способ, когда более концентрированный раствор разбавляют водой до заданной концентрации. Это простой способ, позволяющий готовить растворы с довольно высокой точностью (ошибка менее 1 %).

Для приготовления раствора необходимо знание различных способов выражения концентрации и умение переходить от одного способа к другому.

Наиболее распространены пять способов выражения концентрации растворов:

- 1) *Массовая доля* растворенного вещества – масса растворенного вещества, содержащаяся в 100 массовых частях раствора.
- 2) *Молярная концентрация* – количество вещества в одном литре раствора.
- 3) *Молярная концентрация эквивалента* (эквивалентная концентрация) – количество эквивалентных масс вещества в одном литре раствора.
- 4) *Моляльность* – количество вещества в одном килограмме растворителя.
- 5) *Титр* – масса растворенного вещества в одном мл ( $\text{см}^3$ ) раствора.

При переходе от массовых концентраций (массовая доля, моляльность) к объемным (остальные) необходимо знать плотность раствора, которая определяется опытным путем с помощью *ареометра*.

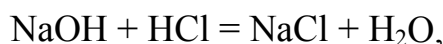
Ареометр – это прибор для измерения плотности жидкостей. Он представляет собой запаиваемую стеклянную трубку с грузом на одном из её концов и со шкалой. Шкала градуирована в единицах плотности ( $\text{кг}/\text{м}^3$  или  $\text{г}/\text{л}$ ). Когда ареометр погружен в жидкость, то уровень её поверхности совпадает с тем делением на шкале, которое указывает плотность этой жидкости. Зная плотность раствора, можно в справочной литературе найти массовую долю растворенного вещества. Например, для раствора гидроксида натрия имеются такие данные:

Плотность, кг/л	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40	1,50
Масс. доля, %	0	4,65	9,19	13,73	18,25	22,81	27,40	32,09	36,99	47,33



Наиболее доступным и точным методом экспериментального определения концентрации растворов является *титрование*. Это метод количественного химического анализа, основанный на измерении объема раствора с известной концентрацией, затраченного на реакцию с раствором вещества неизвестной концентрации, которую нужно измерить. В зависимости от типа реакции, лежащей в основе процесса титрования, различают *кислотно-основное титрование, окислительно-восстановительное* и т.д.

Для определения концентрации щелочей применяется кислотно-основное титрование раствором кислоты. При этом протекает реакция нейтрализации:



к которой можно применить закон эквивалентов:

$$\frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{HCl})} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{NaOH})}{M_{\text{эк}}(\text{HCl})}.$$

Если концентрация растворов является эквивалентной концентрацией ( $C_{\text{эк}}$ ), то масса вещества ( $m$ ) в объеме раствора ( $V$ ) равна:

$$m = C_{\text{эк}} M_{\text{эк}} V$$

и выражение закона эквивалентов принимает вид:

$$V(\text{NaOH}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = V(\text{HCl}) \cdot C_{\text{эк}}(\text{HCl}).$$

Таким образом, для определения эквивалентной концентрации щелочи необходимо знать концентрацию кислоты и объемы растворов кислоты и щелочи, вступивших в реакцию.

### Экспериментальная часть

*Цель работы.* 1) Определить с помощью ареометра плотность раствора гидроксида натрия и массовую долю растворенного вещества. 2) Приготовить раствор гидроксида натрия заданной эквивалентной концентрации. 3) Определить методом титрования концентрацию приготовленного раствора.

#### **Опыт 1. Определение плотности раствора с помощью ареометра**

Получить раствор гидроксида натрия и налить его в цилиндр емкостью 250 мл. В раствор осторожно опустить ареометр. Записать показания ареометра (во время наблюдения ареометр не должен касаться стенок цилиндра). По таблице плотности раствора (см. теоретическую часть) определить массовую долю растворенного вещества в исследуемом растворе. Если показания ареометра не совпадают с табличными данными, то массовую долю определить *методом интерполяции*. Метод интерполяции заключается в определении промежуточного, между табличными, значения искомой величины.

Предположим, что при помощи ареометра определена плотность раствора гидроксида натрия 1,125. По методу интерполяции расчет проводят в следующем порядке.

1) По таблице плотностей находят меньшее и большее значения массовой доли NaOH и плотности растворов:

меньшее значение  $\omega = 9,19 \%$ , меньшее значение плотности = 1,10 г/мл;

большее значение  $\omega = 13,73 \%$ , большее значение плотности = 1,15 г/мл.

2) Находят разность между табличными значениями плотностей и концентраций:

$$1,15 - 1,10 = 0,05 \text{ (г/мл)},$$

$$13,73 - 9,19 = 4,54 \text{ (\%)}.$$

3) Находят разность между значением плотности, определенной ареометром, и меньшим табличным:  $1,125 - 1,100 = 0,025 \text{ (г/мл)}$ .

4) Составляют пропорцию и решают её:

$$\begin{array}{rcl} 4,54 \text{ (\%)} & - & 0,05 \text{ (г/мл)} \\ x & - & 0,025 \text{ (г/мл)} \end{array}$$

$$x = \frac{0,025 \cdot 4,54}{0,05} = 2,27\% .$$

5) Найденное число прибавляют к меньшему табличному значению массовой доли и получают массовую долю NaOH в растворе с плотностью 1,125:

$$9,19 + 2,27 = 11,46 \text{ \%}.$$

## Опыт 2. Приготовление раствора заданной концентрации

*Ход опыта* . 1. Получить от преподавателя задание на приготовление раствора методом разбавления того раствора, массовая доля которого была определена при помощи ареометра. Обычно дается задание приготовить 250 мл раствора NaOH с эквивалентной концентрацией 0,08 н., 0,1 н., 0,12 н., 0,14 н. и т.д.

Раствор готовят в стеклянных мерных колбах, разбавляя раствор первого опыта водой.

2. Вычислить объем имеющегося раствора щелочи, необходимый для приготовления 250 мл заданного раствора.

3. Мерным цилиндром или мерной бюреткой отмерить необходимый объем имеющегося раствора NaOH. Вылить щелочь в мерную колбу. Дважды ополоснуть цилиндр дистиллированной водой, слить воду в ту же колбу.

4. Содержимое колбы разбавить до метки водой. Разбавление вначале можно вести быстро, но когда уровень жидкости будет ниже метки на 0,5 –1 см, добавлять воду следует по каплям из капельницы. Разбавление можно считать законченным, когда нижний уровень мениска жидкости коснется метки на колбе.

5. Закрывать колбу пробкой и перемешать раствор, многократно переворачивая колбу. Приготовленный раствор использовать в следующем опыте.

### Опыт 3. Титрование раствора

*Ход опыта.*

1. В мерную бюретку, закрепленную в штативе, налить раствор кислоты с эквивалентной концентрацией 0,1 моль/л (0,1 н.). Этот раствор называется *рабочим* раствором.

2. В три конические колбы набрать с помощью мерной пипетки по 10 мл раствора NaOH, приготовленного в предыдущем опыте, добавить в каждую колбу по одной капле индикатора метилоранжа.

3. Из бюретки медленно (по каплям) прибавлять раствор кислоты к раствору щелочи до изменения окраски индикатора. По окончании титрования записать объем кислоты, пошедшей на титрование.

4. Опыт повторить еще два раза, каждый раз, предварительно доливая раствор кислоты в бюретку до нулевого деления.

5. Рассчитать средний объем кислоты, пошедшей на титрование, и эквивалентную концентрацию щелочи. Вычислить титр раствора.

7. Сопоставить концентрацию приготовленного раствора, найденную методом титрования, с заданным значением. Рассчитать погрешность, допущенную при приготовлении раствора, в выводе указать причины погрешности.

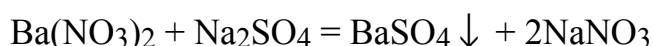
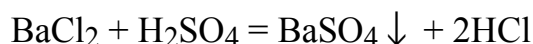
## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8.

### ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

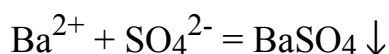
#### Теоретическая часть

В растворах электролитов реакции протекают между ионами, поэтому сущность химических процессов выражается при записи их в ионно-молекулярном виде. В таких уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а сильные электролиты – в виде ионов.

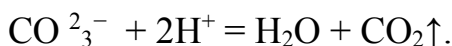
Например, уравнения реакций:



сводятся к одному и тому же процессу образования малорастворимого вещества - сульфата бария:



Эти примеры показывают, что ионообменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов с образованием малорастворимых веществ (осадков или газов) или молекул слабых электролитов:



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



В этой реакции равновесие смещено в сторону образования более слабого электролита – воды:  $K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-16}$ , тогда как  $\text{ПР}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5,5 \cdot 10^{-12}$ .

*Образование и растворение осадков можно объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости: осадок выпадает, когда произведение концентраций ионов превышает ПР; осадок растворяется, если произведение концентраций ионов не достигает величины ПР.*

### Экспериментальная часть

*Цель работы.* 1. Провести некоторые необратимые и обратимые реакции в водных растворах и выразить их молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями. 2. Изучить влияние условий взаимодействия на состояние равновесия ионообменных реакций.

#### **Опыт 1. Получение малорастворимых солей**

*а) Получение солей свинца(II).* В две пробирки внести по 2 - 3 капли растворов нитрата свинца(II) и прилить в одну раствор йодида калия, в другую – хлорида натрия. Описать ход опыта, наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

*б) Получение других малорастворимых солей.* Пользуясь таблицей растворимости, подобрать реактивы и получить сульфид свинца(II), хромат бария, хлорид серебра(I). В пробирках смешать по несколько капель реактивов и наблюдать образование осадков. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде и отметить окраску образовавшихся осадков.

#### **Опыт 2. Получение малорастворимых оснований**

*а) Неамфотерные основания.* В три пробирки внести по 2 - 3 капли растворов солей хлорида магния, сульфата меди(II) и нитрата висмута (III); в каждую добавить гидроксид натрия до выпадения осадка. Описать опыт.

Отметить цвет зернистость полученных оснований, написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

б) *Амфотерные основания.* Налить  $\frac{1}{4}$  часть пробирки раствора хлорида хрома  $\text{CrCl}_3$ , добавить раствор гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  по каплям до выпадения осадка. Осадок разделить на две части, затем в одну пробирку прилить избыток щелочи, в другую – избыток соляной кислоты. Написать уравнения реакций получения гидроксида хрома(III) и его взаимодействия с  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ . Повторить и описать опыт с использованием сульфатов алюминия и цинка.

### Опыт 3. Ионообменная реакция с образованием газообразного продукта

В пробирку налить несколько капель раствора хлорида аммония, добавить раствор  $\text{NaOH}$  и пробирку нагреть на спиртовке, не доводя до кипения. Определить выделяющийся газ по запаху, написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

### Опыт 4. Получение и растворение малорастворимых веществ

В одну пробирку налить 5–6 капель сульфата железа(II), а во вторую – столько же сульфата меди(II). В обе пробирки добавить несколько капель раствора сульфида натрия до получения осадков. К полученным осадкам  $\text{FeS}$  и  $\text{CuS}$  прилить соляную кислоту. Какой из осадков растворился в кислоте? Составить уравнения всех проведенных реакций в молекулярном и ионном виде. Объяснить различие в растворимости осадков, используя значения произведений растворимости сульфида железа ( $5 \cdot 10^{-18}$ ) и сульфида меди ( $6,3 \cdot 10^{-36}$ ).

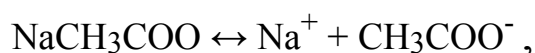
## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9.

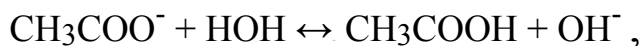
### ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

#### Теоретическая часть

При растворении солей в воде, наряду с процессами электролитической диссоциации с образованием гидратированных ионов, протекают реакции взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой. Этот процесс называется *гидролизом*. В результате гидролиза смещается равновесие электролитической диссоциации воды, приводящее к изменению рН среды, которое можно определить с помощью индикаторов.

Например, при растворении ацетата натрия протекают следующие процессы:





и среда становится щелочной.

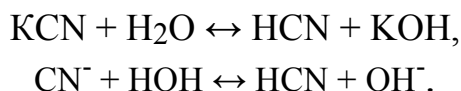
Изменение pH при растворении соли в воде является одним из основных признаков, указывающих на протекание гидролиза.

Гидролиз можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Чем сильнее поляризующее действие ионов и больше их поляризуемость, тем в большей степени протекает гидролиз. Сильное поляризующее действие оказывают небольшие по размеру многозарядные ионы; обычно это катионы слабых оснований. Сильно поляризуются большие по размерам анионы – кислотные остатки слабых кислот.

Различают несколько вариантов гидролиза.

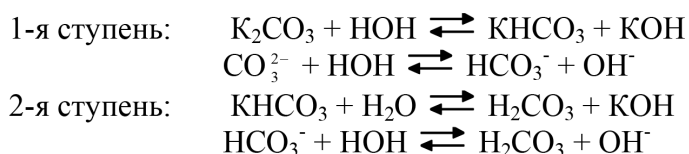
1) Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, практически не подвергается гидролизу. Растворы таких солей (NaCl, KNO<sub>3</sub> и др.) имеют нейтральную среду (pH ≈ 7).

2) Соль, образованная сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуется по аниону, т.к. анион образует с ионами водорода слабую кислоту:



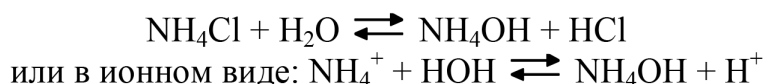
Среда в этом случае щелочная (pH > 7).

Соли, образованные многоосновными кислотами, гидролизуются ступенчато:



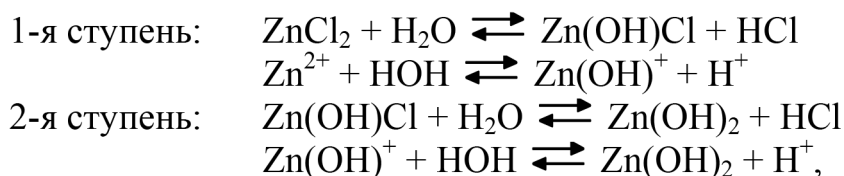
причем, гидролиз идет в основном по первой ступени.

3) Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуются по катиону, т.к. катион образует с ионами OH<sup>-</sup> слабое основание:



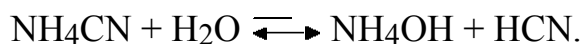
Среда в этом случае кислая (pH < 7).

Соли многокислотных оснований гидролизуются ступенчато:



причем, гидролиз идет в основном по первой ступени.

4) Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются и по катиону и по аниону:



При этом pH среды зависит от силы образующихся слабых кислот и оснований (обычно pH составляет 6 – 8). Такие соли гидролизуются в большей степени. Иногда гидролиз таких солей происходит практически необратимо, если выделяется газ или осадок, или они образуются одновременно, например:



### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Провести гидролиз некоторых солей, изучить влияние состава солей и внешних условий на полноту их гидролиза.

#### Опыт 5. Определение среды растворов различных солей

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанести по одной капле растворов KCl, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Сделать вывод, в каком случае протекает гидролиз, определить pH растворов, занести результаты в таблицу:

№	Формула соли	Цвет индикатора	pH	Среда	Уравнение гидролиза в молекулярном и ионном виде
1	KCl				
2	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				

#### Опыт 6. Изучение влияния заряда катиона на его поляризующее действие и гидролиз по катиону

С помощью универсальной индикаторной бумаги сравнить pH растворов FeSO<sub>4</sub> и FeCl<sub>3</sub>. Какая из двух солей гидролизуетесь сильнее и почему? Записать уравнения ступенчатого гидролиза этих солей в молекулярном и ионном виде.

### Опыт 7. Изучение влияния условий проведения гидролиза на полноту его протекания

*а ) Влияние концентрации.* В пробирку налить 2 - 3 капли концентрированного раствора хлорида железа (III) . Установить с помощью индикаторной бумаги среду раствора (рН). Раствор в пробирке разбавить водой, увеличив объем в 3-4 раза и установить рН разбавленного раствора. Написать уравнения гидролиза соли по первой и второй ступеням. Сделать вывод о влиянии концентрации соли на полноту ее гидролиза.

*б) Влияние температуры.* В пробирку налить раствор  $\text{FeCl}_3$  и прокипятить на спиртовке. Что наблюдается? Написать уравнения гидролиза по всем ступеням, имея в виду, что вторая и третья ступени гидролиза возможны при нагревании. Сделать вывод о влиянии температуры на полноту гидролиза солей.

### Опыт 8. Взаимное усиление гидролиза двух солей

К 5 - 6 каплям раствора сульфата алюминия прибавить такой же объем раствора карбоната натрия. Наблюдать образование осадков гидроксида алюминия и выделение пузырьков углекислого газа. Написать уравнение реакции и объяснить, почему образуется не карбонат, а гидроксид алюминия. Повторить опыт

В другой пробирке с использованием сульфата алюминия и сульфида натрия. Определить по запаху, какой газ при этом выделяется. Написать уравнение реакции и объяснить, почему образуется не сульфид, а гидроксид алюминия.

### Опыт 9. Образование оксосоли при гидролизе

В пробирку налить 2 - 3 капли раствора хлорида сурьмы(III). Проверить с помощью индикаторной бумаги среду (рН). Содержимое пробирки разбавить водой. Что наблюдается? Написать уравнения гидролиза соли по первой и второй ступеням и уравнение образования оксосоли.

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10.

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

#### Теоретическая часть

Комплексным соединением называется такое соединение, в узлах кристаллической решетки которого находятся комплексные ионы, устойчивые как в твердом состоянии, так и в растворах. Комплексным ионом называется сложный ион, в состав которого входит катион или атом металла, связанный с несколькими полярными молекулами или анионами.



Рассмотрим состав комплексного соединения на примере  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . Частица  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  называется *комплексным ионом* (другие названия: комплекс, внутренняя сфера), а  $\text{SO}_4^{2-}$  – *внешней сферой*. Катион  $\text{Cu}^{2+}$  в комплексе называется *комплексообразователем*, а молекулы  $\text{NH}_3$  – *лигандами*. Число лигандов, равное в этом соединении четырем, называется *координационным числом* комплексообразователя или комплексного соединения.

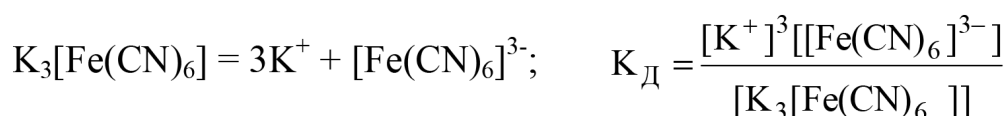
Комплексообразователями являются главным образом катионы металлов, а лигандами – полярные молекулы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) или анионы – кислотные остатки ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ), а также гидроксид-ион  $\text{OH}^-$ . Координационное число чаще всего равно 6, 4 или 2.

По заряду комплекса рассматриваемые соединения подразделяются на *катионные*, например  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ , *анионные* –  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , *двойные* (катион-анионные) –  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и *нейтральные* –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ .

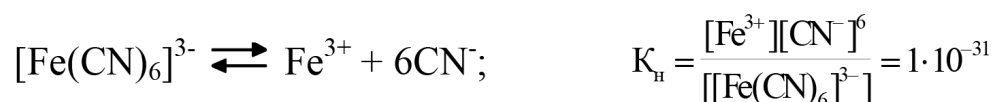
По виду лигандов эти соединения подразделяются так:

- 1) *аквакомплексные* – лигандами являются молекулы воды:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;
- 2) *амминокомплексные* – лигандами являются молекулы  $\text{NH}_3$ :  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ ;
- 3) *гидроксокомплексные* – лигандами являются  $\text{OH}^-$ -ионы:  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ;
- 4) *ацидокомплексные* – лигандами являются кислотные остатки:  $\text{K}_4[\text{FeCl}_6]$ ;
- 5) *смешанные* – лигандами являются различные частицы:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]\text{SO}_4$ .

При растворении комплексные соединения (кроме нейтральных) диссоциируют на комплексные ионы и ионы внешней сферы:



Комплексные ионы в растворах диссоциируют очень незначительно. Константы их диссоциации называются константами нестойкости (символическое обозначение  $K_{\text{н}}$ ) и даны в справочниках:



Номенклатура комплексных соединений изучается на лекционных занятиях. Напомним ее с помощью примеров:

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  – гидроксид тетраамминцинка;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – гексацианоферрат(III) калия;

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$  – гексахлороплатинат(IV) тетраамминникеля(II);

$[\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  – тетрааквадихлоропалладий.

### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Экспериментальное ознакомление с методами получения комплексных соединений, а также изучение их свойств.

#### **Опыт 1. Получение соединения с комплексным анионом**

В пробирку внести 3 – 5 капель раствора нитрата ртути(II) и добавлять по каплям раствор йодида калия до полного растворения образовавшегося вначале осадка йодида ртути(II). Почему растворяется осадок? Написать уравнения реакций: а) получение осадка йодида ртути(II); б) взаимодействия йодида ртути(II) с иодидом калия с получением комплексного соединения, в котором координационное число комплексообразователя равно 4. Написать схемы электролитической диссоциации полученного комплексного соединения, написать формулы для расчёта константы диссоциации всего соединения и константы нестойкости комплекса.

#### **Опыт 2. Получение соединения с комплексным катионом**

К 5 – 6 каплям раствора сульфата меди добавлять 25 %-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося в начале осадка гидроксида меди(II).

В отчёте описать опыт. Написать: 1) уравнения реакций, приводящих к образованию осадка гидроксида меди(II) и комплексного соединения с координационным числом комплексообразователя 4; 2) уравнение электролитической диссоциации всего соединения и комплексного иона; 3) формулы для расчёта константы диссоциации всего соединения и константы нестойкости комплекса.

#### **Опыт 3. Получение двойного комплексного соединения**

Двойными называются такие комплексные соединения, в которых комплексами являются и катион, и анион. Для получения одного из таких соединений в пробирку внести 3 – 5 капель раствора желтой кровяной соли – раствора гекса-цианоферрата(II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и 5 – 6 капель раствора сульфата никеля. К полученному осадку гексацианоферрата(II) никеля  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  добавить 25 %-ный раствор аммиака до полного растворения осадка. Одновременно наблюдать образование бледно-лиловых кристаллов комплексной соли  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

В описании опыта привести уравнения реакций образования гексацианоферрата(II) никеля(II) и взаимодействие его с аммиаком и название полученной комплексной соли. Определить и указать заряды комплексного катиона, аниона и обоих комплексообразователей.

#### **Опыт 4. Обменные реакции с участием комплексных соединений**

В одну пробирку внести 4 – 5 капель раствора сульфата меди. В другую – столько капель раствора  $K_4[Fe(CN)_6]$ . В результате обменных реакций в обеих пробирках образуются новые комплексные соединения: в первой  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  – гексацианоферрат (II) меди; во второй – малорастворимый смешанный гексацианоферрат(II) калия-железа(+3) – это  $KFe[Fe(CN)_6]$ . Это соединение часто называют «берлинской лазурью». Записать уравнения реакций.

#### **Опыт 5. Окислительно-восстановительная реакция с участием комплексного соединения**

К 4 – 5 каплям раствора перманганата калия добавить для создания кислой среды 2 – 3 капли раствора серной кислоты, а затем по каплям раствор «желтой кровяной соли»  $K_4[Fe(CN)_6]$ , обладающей восстановительными свойствами. Наблюдать обесцвечивание раствора. Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, в которой марганец (+7) восстанавливается до марганца(+2), а железо(+2) окисляется до железа(+3) с образованием нового комплексного соединения.

#### **Опыт 6. Исследование прочности комплексных ионов**

В двух пробирках получить осадки хлорида серебра путем взаимодействия растворов нитрата серебра и хлорида натрия (калия). В одну пробирку добавить 25 %-ный раствор аммиака до полного растворения осадка, в другую – раствор тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  также до растворения осадка. Растворение осадков свидетельствует об образовании комплексных соединений.

В обе пробирки добавить по 2 капли раствора иодида калия и слегка встряхнуть их. Выпадение осадка  $AgI$  в одной из пробирок указывает на непрочность комплексного иона в одном из полученных комплексных соединений. Запись данных опыта:

1) Написать уравнения реакций взаимодействия хлорида серебра с аммиаком и тиосульфатом натрия; при этом учесть, что в обоих случаях образуются комплексные соединения с координационным числом серебра, равным двум. Назвать комплексные соединения.

2) Написать уравнения электролитической диссоциации полученных комплексных соединений и выражения для констант нестойкости комплексных ионов. Для какого комплексного иона константа нестойкости больше, какой комплексный ион прочнее? На присутствие каких ионов в растворе комплексной соли указывает появление осадка иодида серебра?

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 11. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ

### Теоретическая часть

Одно из важнейших применений химии – анализ веществ. Химический анализ подразделяется на качественный и количественный. Качественным анализом производят идентификацию вещества и устанавливают наличие в нём примесей. Количественным анализом устанавливается конкретное содержание основного вещества и примесей. Качественный анализ предшествует количественному определению примесей. Качественный анализ отвечает на вопрос «что?» (присутствует в веществе), а количественный – на вопрос «сколько?».

Качественный анализ неорганической веществ основан на обнаружении в растворах этих веществ катионов и анионов с помощью характерных реакций.

*Характерной называют реакцию, сопровождающуюся изменением окраски, выпадением осадка, растворением осадка или выделением газа.* Характерная качественная реакция является *селективной*, т.е. с ее помощью данный элемент обнаруживается в присутствии большого числа других элементов.

Важной характеристикой качественной реакции является ее *чувствительность*. Чувствительность выражается наименьшей концентрацией раствора, при которой данный элемент еще может быть уверенно обнаружен без предварительной обработки раствора с целью увеличения его концентрации.

Все катионы подразделяются на пять аналитических групп, а анионы – на три. Имеются такие качественные характерные реакции, с помощью которых та или иная аналитическая группа катионов (анионов) может быть отделена от раствора осаждением. Такие реакции называются *групповыми*. В данной работе групповые характерные реакции не изучаются.

Качественные характерные реакции на отдельные ионы, обладающие селективностью и высокой чувствительностью, называются *специфическими*. Такие реакции изучаются в данной работе.

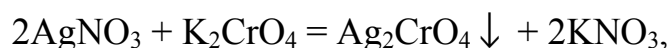
### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Провести некоторые характерные реакции на катионы и анионы, отразить сущность процесса химическими уравнениями и познакомиться с внешним проявлением качественных реакций.

#### Опыт 1. Качественные реакции на катионы серебра

Для обнаружения катионов  $\text{Ag}^+$  используются его реакции с хроматом калия, щелочами и галогенидами щелочных металлов.

1. Хромат калия  $K_2CrO_4$  образует с ионами  $Ag^+$  кирпично-красный осадок хромата серебра  $Ag_2CrO_4$ :

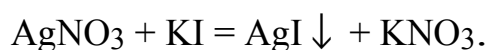
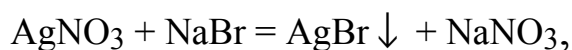
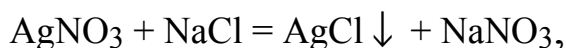


который растворяется в  $HNO_3$  и  $NH_4OH$ , но не растворяется в уксусной кислоте.

2. Гидроксиды ( $NaOH$  или  $KOH$ ) образуют с ионами  $Ag^+$  осадок  $AgOH$ , разлагающийся с образованием оксида серебра(I) бурого цвета:



3. Растворы хлоридов, бромидов и йодидов образуют с ионами  $Ag^+$  белый творожистый осадок  $AgCl$ , бледно-зеленый  $AgBr$  и желтый  $AgI$ :



Осадок хлорида серебра хорошо растворяется в  $NH_4OH$  с образованием комплексного соединения:

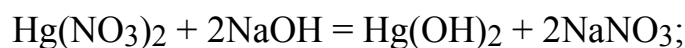


бромид серебра растворяется в  $NH_4OH$  частично, а йодид серебра практически нерастворим.

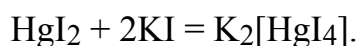
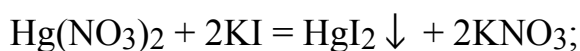
Получив от лаборанта раствор нитрата серебра, провести все указанные реакции, написать их уравнения и указать признаки, по которым обнаруживаются катионы серебра. Сделать вывод о том, какая из реакций является наиболее чувствительной.

## Опыт 2. Качественные реакции на катионы ртути

Щелочи образуют с солями ртути (II) желтый осадок  $HgO$ , т.к. гидроксид ртути(II) неустойчив:



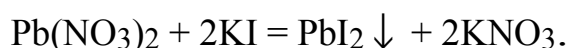
Йодид калия образует с ионами  $Hg^{2+}$  оранжево-красный осадок йодида ртути(II), который в избытке реактива растворяется, образуя в растворе бесцветное устойчивое комплексное соединение тетраiodогидраргерат(II) калия:



Провести реакции, указать признаки обнаружения катионов  $\text{Hg}^{2+}$  и сделать вывод о том, какая из этих реакций является более чувствительной.

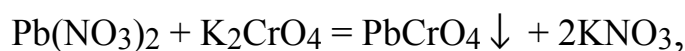
### Опыт 3. Качественные реакции на катионы свинца

1. Иодид калия образует с ионами  $\text{Pb}^{2+}$  желтый осадок йодида свинца(II):



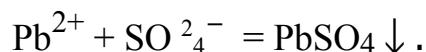
Получив осадок, прибавьте в пробирку несколько капель воды и 2н. раствора уксусной кислоты и нагрейте. При этом осадок растворяется, но при охлаждении (погружении пробирки в холодную воду)  $\text{PbI}_2$  снова появляется в виде блестящих золотистых кристаллов. Эта специфическая для  $\text{Pb}^{2+}$  реакция является одной из наиболее красивых реакций в аналитической химии.

2. Хромат и дихромат калия образует с катионами  $\text{Pb}^{2+}$  один и тот же осадок – хромат свинца(II) желтого цвета:

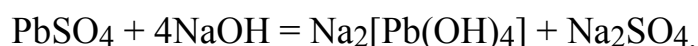


Осадок растворяется в растворах щелочей, в растворе аммиака и в уксусной кислоте, а в разбавленной азотной кислоте растворяется частично. Эта реакция на ионы  $\text{Pb}^{2+}$  является наиболее чувствительной.

3. Серная кислота и растворимые сульфаты осаждают ион  $\text{Pb}^{2+}$  в виде белого осадка сульфата свинца(II):



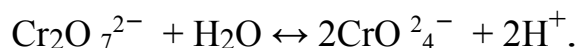
Осадок растворим при нагревании в растворах щелочей, вследствие образования тетрагидроксоплюмбатов(II), например:



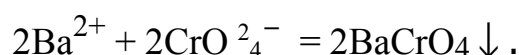
Провести реакции, написать их уравнения и указать признаки обнаружения ионов свинца (II).

### Опыт 4. Качественные реакции на катионы бария

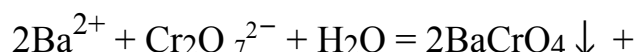
Дихромат калия  $K_2Cr_2O_7$  образует с ионами  $Ba^{2+}$  желтый осадок  $BaCrO_4$ , а не  $BaCr_2O_7$ , как можно было бы ожидать. Объясняется это тем, что в растворе дихромата калия имеются ионы  $CrO_4^{2-}$ , которые образуются в результате взаимодействия ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  с водой по обратимой реакции:



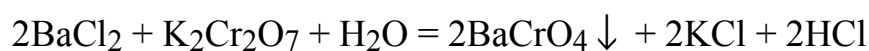
Несмотря на то, что концентрация ионов  $CrO_4^{2-}$  невелика, она все же достаточна для того, чтобы образовался осадок  $BaCrO_4$ , произведение растворимости которого намного меньше, чем произведение растворимости дихромата бария:



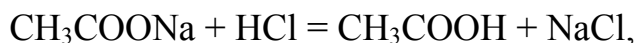
При сложении обоих уравнений получают общее ионное уравнение этой специфической реакции:



$2H^+$ , по которому можно написать молекулярное:



Осадок хромата бария растворим в сильных кислотах и не растворим в уксусной кислоте. Сильная кислота  $HCl$  образуется при самой реакции, поэтому полного осаждения  $BaCrO_4$  не происходит. Но, если к исходному раствору хлорида бария прибавить избыток ацетата натрия ( $CH_3COONa$ ), то соляная кислота будет взаимодействовать с ним с образованием слабой уксусной кислоты:



в которой  $BaCrO_4$  нерастворим.

Ионы  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  с дихроматом калия осадков не образуют и обнаружению бария не мешают, поэтому рассмотренная реакция применяется не только для открытия ионов  $Ba^{2+}$ , но и для отделения их от ионов кальция и стронция.

Осадок  $BaCrO_4$  образуется также при действии на растворы солей бария хроматом калия  $K_2CrO_4$  (проведите реакцию). Однако хромат калия образует такой же желтый осадок  $SrCrO_4$  с ионами  $Sr^{2+}$ , поэтому реакция уже не является специфической.

Для проведения опыта необходимо внести в пробирку 2-3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ , добавить 5-6 капель раствора ацетата натрия и действовать раствором дихромата калия, наблюдая образование желтого осадка хромата бария.

### Опыт 5. Качественные реакции на катионы железа

Железо в виде катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  постоянно присутствует в грунтовых водах Западной Сибири. Для обнаружения этих катионов используется несколько высокочувствительных реакций.

#### а) Обнаружение ионов $\text{Fe}^{2+}$

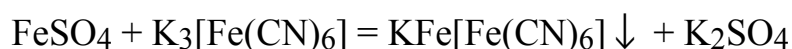
1. Гидроксиды  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ , а также гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  образует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  зеленый осадок гидроксида железа(II). Осадок растворим только в кислотах, т.к.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  не обладает амфотерными свойствами. При перемешивании стеклянной палочкой зеленый осадок становится бурым вследствие окисления кислородом воздуха до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

*Ход опыта.* Несколько микрокристалликов сульфата железа(II) или соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворить в 20 каплях воды и разделить раствор на две примерно равные части, отлив половину во вторую пробирку для проведения следующего опыта.

В первую пробирку добавить 2-3 капли раствора щелочи или аммиака. Образуется нерастворимый гидроксид железа(II) светло-зеленого цвета. Перемешать раствор стеклянной палочкой. Что происходит с осадком?

В отчете написать уравнения реакций образования гидроксида железа (II) и его окисления кислородом при участии воды.

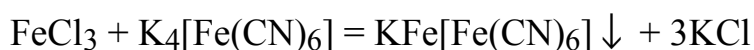
2. Гексацианоферрат(II) калия образует с ионом  $\text{Fe}^{2+}$  синий осадок комплексного соединения – "турнбулевой сини".



Эта реакция – наиболее чувствительная на ионы железа(II). Она проводится во второй пробирке с раствором сульфата железа(II) или соли Мора добавлением (по каплям) гексацианоферрата(II) калия. Осадок обычно образуется уже после добавления первой капли этого реактива.

#### б) Обнаружение ионов $\text{Fe}^{3+}$

1. Гексацианоферрат(IV) калия образует с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  темно-синий осадок "берлинской лазури":





*Ход опыта.* Поместить в пробирку одну каплю взятого из штатива раствора  $\text{FeCl}_3$ , разбавить его водой (6 - 8 капель) и прибавить 1 - 2 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

В отчете описать опыт и объяснить, чем отличается "берлинская лазурь" от "турнбулевой сини". Для правильного ответа на этот вопрос необходимо определить степени окисления атомов железа в обоих соединениях и ознакомиться с соответствующим материалом в учебных пособиях.

2. Роданид аммония  $\text{NH}_4\text{SCN}$  или калия  $\text{KSCN}$  образует с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  роданид железа  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , окрашивающий раствор в кроваво-красный цвет:



Эта реакция наиболее чувствительная на ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , однако, она не всегда надежна, т.к. ряд веществ, образующих комплексы с ионом  $\text{Fe}^{3+}$ , мешают появлению окраски. К таким веществам относятся фториды, фосфорная кислота, соли щавелевой кислоты.

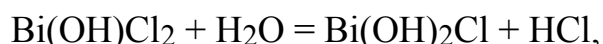
Провести опыт, добавляя в разбавленный раствор хлорида железа(III) роданид аммония; убедиться в появлении кроваво-красной окраски раствора.

### Опыт 6. Качественные реакции на катионы висмута

1. При гидролизе солей висмута(III) образуется белый осадок оксосоли. Сначала на первой ступени гидролиза образуется растворимая гидроксосоли:



на второй ступени образуется дигидроксосоли:



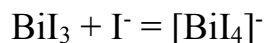
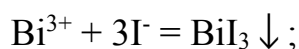
которая неустойчива и самопроизвольно разлагается до нерастворимой оксосоли с выделением воды:



При обработке осадка кислотой он растворяется, но при повторном разбавлении водой снова образуется, и выпадает в осадок оксосоль.

Провести и описать опыт. Уравнения реакций гидролиза написать в молекулярном и ионном виде.

2. Иодид калия KI взаимодействует с катионами  $\text{Bi}^{3+}$  с образованием черного осадка  $\text{BiI}_3$ , который в избытке KI растворяется с образованием комплексных ионов  $[\text{BiI}_4]^-$  оранжевого цвета:



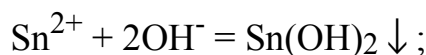
При умеренном разбавлении водой комплекс разлагается и из раствора снова выпадает черный осадок  $\text{BiI}_3$ , а при сильном разбавлении вместо  $\text{BiI}_3$  образуется оранжевый осадок основной соли:



Провести и описать опыт, написать уравнения реакций в молекулярном виде.

3. Тетрагидроксоантани(II) натрия и калия восстанавливают ион  $\text{Bi}^{3+}$  до металлического висмута, который образуется в виде осадка черного цвета.

Для выполнения реакции к 2 каплям раствора  $\text{SnCl}_2$  прибавляют 8-10 капель 2н. раствора NaOH или KOH, чтобы первоначально выпавший осадок  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  растворился с образованием тетрагидроксоантани:



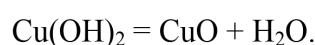
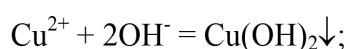
К полученному раствору, содержащему избыток щелочи, прибавляют каплю раствора соли висмута(III). При этом образуется черный осадок металлического висмута:



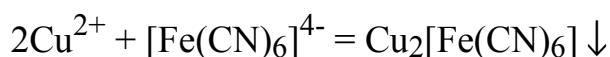
Провести и описать опыт, написать уравнения реакций в молекулярном виде.

### Опыт 7. Качественные реакции на катионы меди

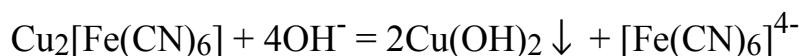
1. Щелочи NaOH и KOH образуют с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  голубой осадок  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , чернеющий при нагревании вследствие превращения в  $\text{CuO}$ :



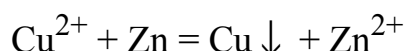
2. Гексацианоферрат(II) калия в нейтральной или слабокислой среде образует с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  красно-бурый осадок гексацианоферрата(II) меди(II):



Осадок нерастворим в разбавленных кислотах, но разлагается при действии щелочей:



3. Металлический алюминий, цинк и железо восстанавливают ионы  $\text{Cu}^{2+}$  до металла, выпадающего в осадок в виде красной губчатой массы, например:



Металл-восстановитель может быть в любом виде, но лучше всего реакция наблюдается при их использовании в порошкообразном виде.

Провести описанные реакции и сравнить их по наглядности и чувствительности.

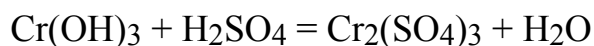
### Опыт 8. Качественные реакции на хром

Хром в растворах может находиться как в виде катионов  $\text{Cr}^{3+}$ , так и в виде анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

#### а) Обнаружение катиона $\text{Cr}^{3+}$

Гидроксид аммония образует с катионами  $\text{Cr}^{3+}$  осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  серо-фиолетового или серо-зеленого цвета, обладающего амфотерными свойствами.

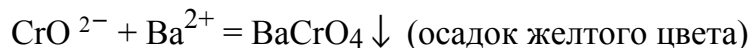
*Ход опыта.* К 5 каплям раствора сульфата хрома(III) прибавить столько же капель раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Полученный осадок разделить в две пробирки: в одной растворить осадок добавлением раствора серной кислоты, а в другой – гидроксида натрия. Схемы реакций:



Пробирку с ярко-зеленым раствором тетрагидроксохромата(III) натрия нагреть на пламени спиртовки; при этом комплекс разлагается с выпадением в осадок  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . В отчете описать опыт и написать все уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

#### б) Обнаружение ионов $\text{CrO}_4^{2-}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

1. Образование нерастворимых солей. Ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  образуют с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и с  $\text{Ag}^+$  нерастворимые хроматы:



При проведении реакций раствор необходимо подкислять уксусной кислотой для более полного протекания реакций.

2. Восстановление хрома(VI) в хром(III). В качестве восстановителей можно использовать сульфит натрия, нитрит натрия, сероводород, этиловый спирт, соли железа(II) и другие; восстановление проводить в *кислой* среде. Аналитическим признаком реакции является изменение окраски раствора: растворы хроматов имеют желтую окраску, растворы дихроматов – оранжевую, а растворы солей трехвалентного хрома – зеленую или фиолетовую.

При выполнении реакции в раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (5-6 капель), подкисленный серной кислотой (3-4 капли), внести микрошпатель кристаллического сульфита натрия. Описать опыт и привести уравнение реакции.

#### Опыт 9. Качественная реакция на сульфат-анионы

Самая известная качественная реакция на анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  - это образование сульфата бария, который нерастворим не только в воде, но и в кислотах (этим  $\text{BaSO}_4$  отличается от солей бария с другими анионами). Провести реакцию между  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{BaCl}_2$  и убедиться в том, что белый осадок  $\text{BaSO}_4$  не растворяется в серной, соляной и азотной кислотах. Написать уравнение реакции в молекулярном и ионном виде.

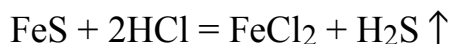
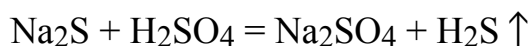
#### Опыт 10. Качественная реакция на карбонат-анионы

*Хлорид бария*  $\text{BaCl}_2$  осаждает ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  в виде белого осадка  $\text{BaCO}_3$ , который растворяется в соляной, азотной и уксусной кислотах с выделением углекислого газа. При действии на  $\text{BaCO}_3$  серной кислоты он превращается в менее растворимый сульфат бария также с выделением  $\text{CO}_2$ .

При выполнении реакции к раствору  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добавлять раствор  $\text{BaCl}_2$ , наблюдая образование осадка  $\text{BaCO}_3$ . После отстаивания слить с осадка жидкость подействовать на осадок соляной или азотной кислотой, наблюдая выделение  $\text{CO}_2$ . Уравнения реакции привести в молекулярном и ионном виде.

#### Опыт 11. Качественные реакции на сульфид-анионы

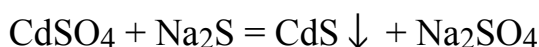
1. *Кислоты* взаимодействуют с сульфидами с образованием сероводорода, например:



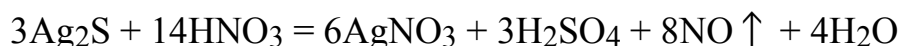
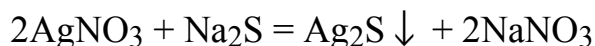
Выделение газообразного сероводорода обнаруживается по запаху тухлых яиц, а также по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца(II):



2. *Соли кадмия* образуют с ионами  $\text{S}^{2-}$  характерный ярко-желтый осадок сульфида кадмия  $\text{CdS}$ :



3. Нитрат серебра образует с ионами  $\text{S}^{2-}$  черный осадок  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Осадок не растворяется в растворе аммиака, но растворяется при нагревании в разбавленной азотной кислоте.



Провести описанные реакции и оценить их чувствительность.

#### Опыт 12. Качественные реакции на галогенид-анионы

Анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  обнаруживаются с помощью нитрата серебра, концентрированной серной кислоты, действием окислителей и других качественных реакций.

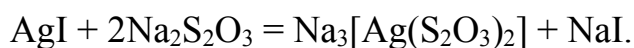
1. *Нитрат серебра* образует с галогенид-анионами белый творожистый осадок  $\text{AgCl}$ , желтоватый осадок  $\text{AgBr}$  и желтый осадок  $\text{AgI}$ .

Осадок  $\text{AgCl}$  не растворяется в кислотах, но легко растворяется при действии веществ, способных связывать ион  $\text{Ag}^+$  в комплексы, например:  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KCN}$ . В случае  $\text{NH}_4\text{OH}$  реакция идет по уравнению:

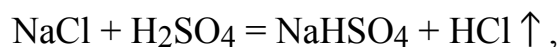


Осадок  $\text{AgBr}$  также не растворим в кислотах, а в аммиаке он растворяется частично, т.к. его произведение растворимости ( $7,7 \cdot 10^{-13}$ ) меньше произведения растворимости  $\text{AgCl}$  ( $1,6 \cdot 10^{-10}$ ).

Осадок  $\text{AgI}$  с еще меньшим значением произведения растворимости ( $1,5 \cdot 10^{-16}$ ) не растворяется в  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , но растворяется в тиосульфате натрия:

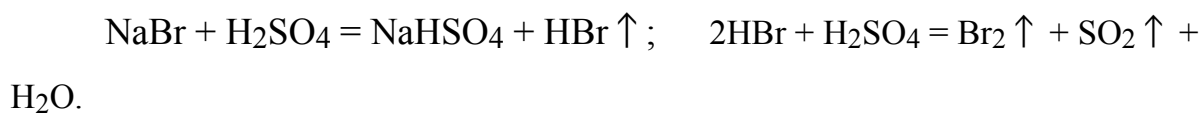


2. *Концентрированная серная кислота* при действии на сухие хлориды выделяет из них газообразный хлороводород:



который обнаруживается по резкому запаху и по покраснению влажной синей лакмусовой бумаге, поднесенной к пробирке.

При действии концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на твердые бромиды выделяется газообразный бромоводород, который частично окисляется серной кислотой до свободного брома, что заметно по буровой окраске выделяющихся паров. Уравнения реакций:



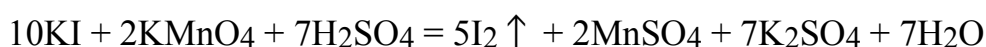
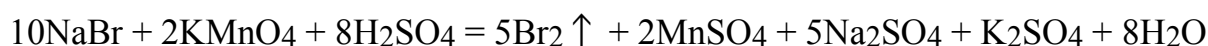
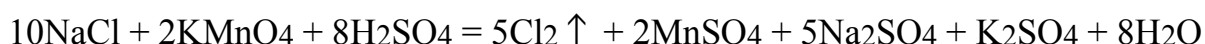
Концентрированная серная кислота окисляет сухие иодиды до свободного иода и восстанавливается при этом до сероводорода, например:



Образующийся иод окрашивает раствор в бурый цвет, а сероводород обнаруживается по запаху тухлых яиц, а также по почернению фильтровальной бумаги, смоченной раствором соли свинца(II) (опыт 11.1).

3. *Действие окислителей.* Окислительно-восстановительный потенциал хлорид-ионов при их окислении до свободного хлора ( $2\text{Cl}^- - 2e = \text{Cl}_2$ ) равен 1,36 В. Поэтому для окисления этих ионов используются окислители с более высоким потенциалом:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  и др. Все окислители, способные окислять хлорид-ионы, легко окисляют бромид- и иодид-ионы, потенциалы которых ниже, чем у хлорид-ионов.

При проведении реакции действовать перманганатом калия на подкисленные растворы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{KI}$ . Уравнения реакций:



Выделение хлора в первой реакции обнаруживается по желто-зеленому цвету этого газа, запаху и посинению подкрахмаленной бумаги, поднесенной к отверстию пробирки.

Примечание. Йодкрахмальной называется бумага, смоченная растворами крахмала и KI. При взаимодействии KI с хлором образуется свободный иод, дающий с крахмалом синее окрашивание.

Образование брома во второй реакции обнаруживается потому, что раствор пробирке бурет. Если в пробирку внести несколько капель органического растворителя (CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, толуол и т.д.) и взболтать, то бром экстрагируется в органический растворитель и окрашивает его в характерный для брома красно-вато-бурый цвет.

Образование иода в третьей пробирке обнаруживается по окрашиванию раствора в бурый цвет. Органические растворители, добавленные в пробирку, окрашиваются иодом в характерный красивый фиолетовый цвет.

Провести описанные реакции, оценить их селективность и чувствительность.

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12.

### ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

#### Теоретическая часть

Жесткость воды обусловлена содержанием в ней растворимых солей кальция, магния, железа: нитратов, хлоридов, гидрокарбонатов и др. Различают жесткость временную и постоянную. Временная жесткость обусловлена содержанием гидрокарбонатов: Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, постоянная – содержанием хлоридов, нитратов, сульфатов этих металлов: CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и др. Сумма постоянной и временной жесткости составляет общую жесткость:

$$Ж_{общ.} = Ж_{пост.} + Ж_{врем.}$$

Жесткость воды оценивается числом миллимоль эквивалентов ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, содержащихся в одном литре воды. Единица жесткости – ммоль/л. Для определения величины одного ммоль ионов кальция и магния используются соотношения:

$$M_{эк}(Ca^{2+}) = \frac{Ar(Ca)}{B} = \frac{40.08}{2} = 20,04; \quad M_{эк}(Mg^{2+}) = \frac{Ar(Mg)}{B} = \frac{24.31}{2} = 12,15,$$

где B – стехиометрическая валентность кальция и магния, равная двум.

Из этих соотношений следует, что один ммоль  $\text{Ca}^{2+}$  приблизительно равен 20 мг ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , а один ммоль  $\text{Mg}^{2+}$  равен 12 мг ионов  $\text{Mg}^{2+}$ .

Классификация воды по степени жесткости приведена в таблице 3:

Таблица 1 - Характеристика жесткости воды

Число ммоль/л ионов $\text{Mg}^{2+}$ и $\text{Ca}^{2+}$	Характеристика жесткости воды
< 4	мягкая
4 ÷ 8	умеренно-жесткая
8 ÷ 12	жесткая
> 12	очень жесткая

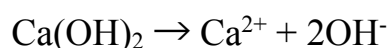
Присутствие солей кальция и магния в значительных количествах делает воду непригодной для многих технических целей, поэтому снижение жесткости или её устранение является важной задачей. Устранение жесткости производится тремя способами: физическим, химическим и физико-химическим. Сущность этих методов заключается в удалении из воды катионов металлов.

**Физический** способ основан на термическом разложении солей:

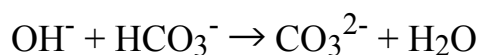
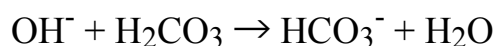


Таким образом, после выпадения осадков содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  в воде уменьшается. Этот способ пригоден лишь для устранения временной жесткости воды, т.к. сульфаты, нитраты и хлориды этих металлов при нагревании и кипячении воды остаются в растворе. В промышленных масштабах этот метод применяется в тех случаях, когда вода должна подогреться, согласно технологии, в других аппаратах.

**Химический** способ основан на удалении из воды ионов кальция, магния, железа за счет перевода их в трудно растворимые соединения: карбонаты, гидроксиды, тетрабораты и др. Для этого к жесткой воде добавляют реагенты - осадители. Обычно добавляют гашеную известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В результате электролитической диссоциации извести:



возрастает рН раствора (воды), что приводит к смещению углекислотного равновесия:

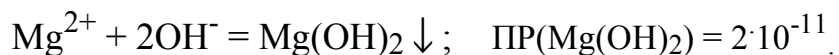




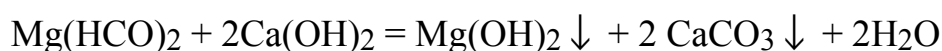
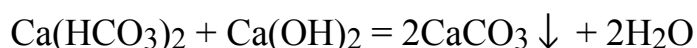
в сторону образования карбонат-ионов, в результате чего достигается произведение растворимости карбоната кальция и он выпадает в осадок:



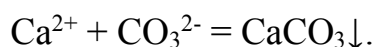
Кроме того, при увеличении концентрации  $\text{OH}^-$  достигается произведение растворимости гидроксида магния и он также выпадает в осадок:



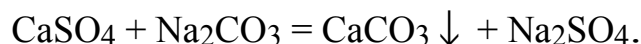
Реакции, протекающие при введении извести, можно записать в молекулярной форме уравнениями:



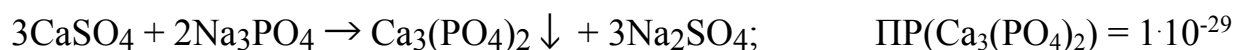
Метод известкования непригоден для снижения постоянной жесткости. Для этих целей необходимо вводить хорошо растворимую соль, содержащую карбонат-ионы. Обычно для устранения постоянной жесткости в воду добавляют соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которая при диссоциации дает ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , связывающие катионы кальция (магния):



В молекулярной форме это можно записать уравнением:



Сравнение значений произведения растворимости сульфата кальция ( $6 \cdot 10^{-6}$ ) и карбоната кальция ( $5 \cdot 10^{-9}$ ) показывает, что связывание ионов кальция в виде  $\text{CaCO}_3$  является более прочным. Учитывая, что ортофосфаты еще менее растворимы, чем карбонаты, более полного устранения жесткости можно достичь с помощью реагента – осадителя  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ :

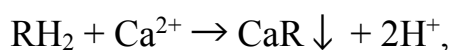
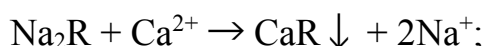


Этот процесс используют для «доумягчения» воды после устранения жесткости с помощью извести или соды.

Химические методы умягчения воды громоздки, связаны со значительным расходом реагентов, поэтому в последние годы широкое распространение получил метод ионного обмена.

**Физико-химический** способ умягчения воды основан на использовании ионообменных смол (ионообменников), в которых ионы натрия или водорода

закрепленные на твердой полимерной матрице, способны замещаться на катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , содержащиеся в воде:



где  $\text{R}^{2-}$  – радикал полимерной цепи.

Через колонку, заполненную гранулами катионита, сверху подают жесткую воду, которая, проходя слой катионита, обменивает катионы, в результате чего снижается как временная, так и постоянная жесткость.

Оценка жесткости воды и категории жесткости, согласно табл. 1, производится, если известны значения, хотя бы одного из экспериментальных данных:

- 1) масса содержащихся в воде солей;
- 2) объем реактива, пошедшего на титрование воды;
- 3) количество или масса реагента, необходимого для устранения жесткости.

Рассмотрим на примерах расчет жесткости воды с использованием этих данных.

*Пример 1.* Вычислить временную жесткость, если в одном литре воды содержится 60,12 мг ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и 28,37 мг ионов  $\text{Mg}^{2+}$ .

*Решение.*

Число ммоль эквивалентов ионов кальция вычисляем из соотношения:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ ммоль } \text{Ca}^{2+} \\ x \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{---} \quad 20,04 \text{ мг } \text{Ca}^{2+} \\ \text{---} \quad 60,12 \text{ мг } \text{Ca}^{2+} \\ x = \frac{60,12}{20,04} = 3 \text{ ммоль} \end{array}$$

Число ммоль эквивалентов  $\text{Mg}^{2+}$  определяем аналогично:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ ммоль } \text{Mg}^{2+} \\ x \end{array} \quad \begin{array}{r} \text{---} \quad 12,15 \text{ мг } \text{Mg}^{2+} \\ \text{---} \quad 28,37 \text{ мг } \text{Mg} \\ x = \frac{28,37}{12,15} = 2,5 \text{ ммоль} \end{array}$$

Общее число ммоль эквивалентов ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в расчете на один литр воды составляет:

$$\text{Ж} = 3 + 2,5 = 5,5 \text{ ммоль/л,} \quad \text{следовательно, вода умеренно жесткая.}$$

*Пример 2.* Определить временную жесткость воды, если на титрование 100 мл воды, содержащей гидрокарбонат магния, израсходовано 8 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

*Решение.* При титровании жесткой воды соляной кислотой происходит следующая химическая реакция:



В соответствии с законом эквивалентов, количества эквивалентов всех участвующих в реакции веществ должно быть одинаковыми, следовательно:

$$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O}) = C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

где

$V(\text{H}_2\text{O})$  – объем титруемой жесткой воды,

$V(\text{HCl})$  – объем раствора  $\text{HCl}$ , израсходованный на титрование,

$C_{\text{эк}}(\text{HCl})$  – эквивалентная концентрация  $\text{HCl}$ ;

$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O})$  – эквивалентная концентрация солей жесткости в воде.

Из этой формулы:

$$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1}{0,1} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л} = 8 \text{ ммоль / л},$$

следовательно, вода жесткая.

### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Определить жесткость водопроводной воды.

#### Опыт 1. Определение временной жесткости

Временная жесткость воды определяется титрованием исследуемой воды децинормальным раствором соляной кислоты (в присутствии индикатора метилоранжа), при котором протекают реакции:



*Ход опыта.*

1. В большой химический стакан налить воду из водопроводного крана, дать отстояться 10 минут.

2. Отмерить мерной пипеткой 50 мл исследуемой воды. Операцию повторить три раза, набрав по 50 мл воды в три конические колбы.

3. Добавить в каждую колбу по 2 – 3 капли метилоранжа.

4. Заправить бюретку 0,1 н. раствором соляной кислоты. Для этой цели ополоснуть ее раствором кислоты и заполнить им до верхнего (нулевого) деления бюретки, предварительно заполнив титрованным раствором нижний оттянутый конец бюретки. В момент отсчета показания бюретки, глаза экспериментатора должны находиться на уровне мениска. Перед каждым титрованием бюретку заполнять кислотой до нулевого значения.

5. Провести три титрования жесткой воды соляной кислотой до исчезновения желтой окраски и появления оранжевого (но не розового!) цвета раствора. Для этого в колбу для титрования медленно (по капле!) вводить раствор

из бюретки, нажимая на бусинку в резиновой трубке бюретки большим и указательным пальцами левой руки, а правой непрерывно перемешивая содержимое колбы. При появлении оранжевого цвета индикатора титрование прекратить и записать объем пошедшей на титрование кислоты. Результаты занести в таблицу:

№ опыта	Объем жесткой воды $V(H_2O)$ , мл	Объем раствора кислоты, мл	Средний объем кислоты, $V(HCl)$ , мл
1			
2			
3			

6. Определить временную жесткость воды, пользуясь примером 2, и сделать вывод о том, к какой категории жесткости она относится.

### Опыт 2. Определение общей жесткости

Общую жесткость воды определяют комплексометрическим методом с применением реактива ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота).

Заполнить бюретку раствором ЭДТА (0,02 н.). Отмерить пипеткой указанный преподавателем объем анализируемой воды и перенести ее в коническую колбу для титрования. Долить дистиллированной воды до общего объема 100 мл. Добавить 5 мл буферного раствора ( $NH_4OH + NH_4Cl$ ) для поддержания рН в интервале 9 - 10 и 2 - 3 капли индикатора эриохрома черного, при котором раствор окрасится в красный цвет. Перемешать раствор и сразу титровать из бюретки раствором ЭДТА до перехода красной окраски в синюю.

Титрование повторить три раза, как в предыдущем опыте. Результаты записать в таблицу, которая по форме подобна таблице в опыте 1.

Рассчитать общую жесткость по такой же формуле, что и временную, только вместо объема и эквивалентной концентрации соляной кислоты брать объем ЭДТА и ее концентрацию.

Постоянную жесткость определить из соотношения:

$$J_{\text{пост}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{врем.}}$$

Сделать вывод по работе, указав категорию жесткости воды.

## ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13.

### КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

#### Теоретическая часть

Коррозией называется разрушение металлов вследствие химического воздействия внешней среды; при этом металл окисляется и теряет присущие ему свойства. Коррозия приводит к большим материальным потерям, происходящим в результате нарушения целостности трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов, морских сооружений и т.п. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют 8 - 10 % от ежегодного их выпуска.

По механизму протекания коррозия подразделяется на два типа:

- 1) химическую, которая наблюдается при взаимодействии металлов с сухими газами и жидкостями, не проводящими ток (неэлектролитами);
- 2) электрохимическую, которая наблюдается при взаимодействии металлов с растворами электролитов.

К электролитам относится вода обычная и морская, растворы солей, кислот и щелочей, влажные газы. Во влажных газах и в воздухе содержатся пары воды, которые адсорбируются на поверхности металлов, образуя тонкую невидимую пленку жидкой воды, в которой растворяются кислород,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и другие газы, присутствующие в атмосфере; таким образом, во влажном воздухе на металл действует раствор электролита

### 1. Коррозионные микрогальванические элементы

Электрохимическая коррозия является следствием возникновения коррозионных гальванических микроэлементов (коррозионных гальванических пар), состоящих из катодных и анодных участков. Появление катодных и анодных участков на поверхности металла происходит по следующим причинам:

- неоднородность поверхности металла вследствие включений иной природы, ударов и изгибов, накопления примесей на границах зерен, участков с разной степенью термической и механической обработки и т.п.;
- неоднородность жидкой фазы, в которой происходит коррозия, из-за различия концентрации ионов, рН среды, неравномерного доступа кислорода или других окислителей;
- различие внешних условий: температуры, давления, действие электрического поля и т.п.

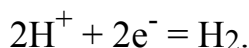
При возникновении коррозионной гальванической пары процесс электрохимической коррозии можно представить как состоящий из четырёх стадий.

- 1) Окисление части металла, которая имеет меньшее значение электродного потенциала; эта часть в коррозионной гальванической паре является анодом.
- 2) Перенос заряда электронами по металлу от анодного к катодному участку.
- 3) Перенос заряда ионами в электролите.
- 4) Восстановление окислителя на катодном участке поверхности металла.

При электрохимической коррозии наиболее распространенными окислителями являются растворенный в воде и щелочных растворах кислород, восстанавливающийся по схеме:



катионы водорода в кислых растворах (кислород в кислой среде не растворяется), восстанавливающиеся по схеме:



Катодные и анодные участки в металлах чередуются и имеют очень малые размеры, т.е. речь идет о микроанодах и микрокатодах и, соответственно, о коррозионных микроэлементах. Таким образом, электрохимическая коррозия заключается в работе огромного числа микрогальванических элементов, при которой происходит анодное окисление металлов.

Коррозионный гальванический элемент, в отличие от обычного, является короткозамкнутым микроэлементом. Форма его записи не отличается от обычного элемента, но для сокращения в ней не указывают окисленную форму. Например, коррозия железа в контакте с углеродом (обычная углеродистая сталь) во влажной атмосфере происходит в результате возникновения микрогальванических элементов, анодным участком которых является металл, а катодом – включения углерода (рис. 1).

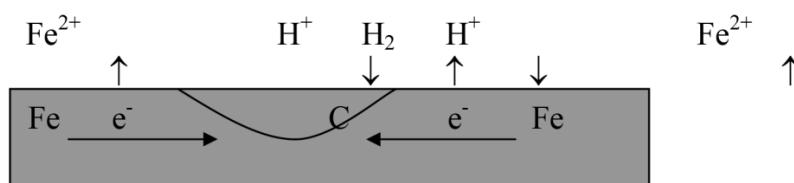
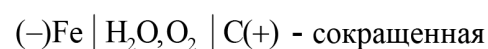
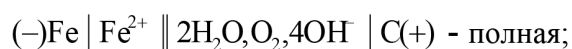


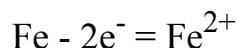
Рисунок 1. Схема коррозионных гальванических пар в углеродистой стали, находящейся в растворе кислоты

Полная и сокращенная форма записи такого элемента имеют вид:

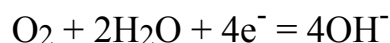


Коррозия железа является результатом «работы» этого элемента. При коррозии железа идут следующие процессы:

анодное окисление:



катодное восстановление:



общее уравнение коррозии



## 2. Контактная коррозия

Коррозия металла ускоряется или замедляется при его контакте с другими металлами. Ускорение коррозии происходит при контакте металла с менее

активным металлом, расположенном в ряду электрохимической активности правее, так как в этом случае данный металл в коррозионной гальванической паре становится анодом (рис. 2а). При контакте металла с более активным металлом коррозия основного металла наоборот замедляется, так как в коррозионной гальванической паре этот металл является катодом (рис. 2б). Именно по этой причине кровельное железо покрывают более активным металлом цинком, а не оловом или медью.

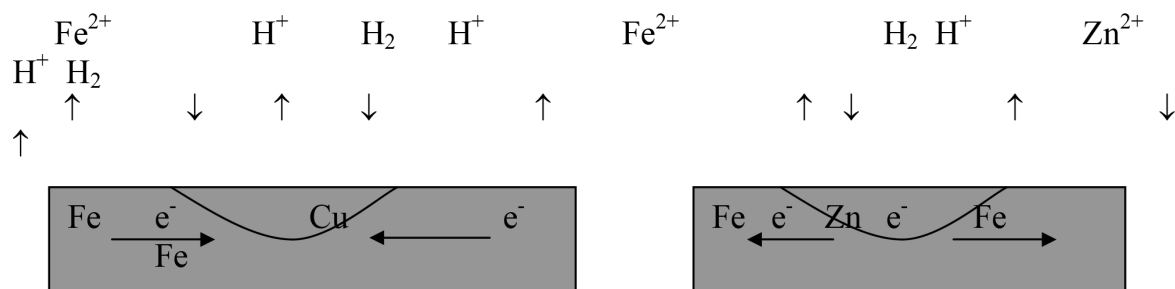


Рисунок 2. Схема коррозии железа в кислой среде при контакте с менее активным (а) и более активным (б) металлом

### 3. Защита от коррозии

Ввиду больших экономических потерь, происходящих в результате коррозии, применяются разнообразные методы предупреждения коррозии и защиты от нее. Важнейшими являются следующие методы.

**Легирование металлов.** Легированием металлов называется процесс введения в их состав других металлов, т.е. получение сталей и сплавов, обладающих высокой устойчивостью против коррозии. Наиболее распространено легирование хромом, никелем и титаном.

**Металлические покрытия.** Для покрытия малостойких против коррозии металлов применяют металлы, образующие на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, никель, алюминий, цинк, кадмий, олово и др. Покрытия наносят распылением расплавленного металла, электролизом, химическим осаждением и другими методами.

**Неметаллические покрытия.** Неметаллические покрытия подразделяются на неорганические и органические. Распространенными неорганическими покрытиями являются оксидные, фосфатные и нитридные пленки на поверхности металлов, а органические – лаки, краски, пленки полимеров и резины.

**Электрохимическая защита.** Она применяется в тех случаях, когда защищаемая конструкция находится в среде электролита: корпус морского судна, трубопровод на дне реки и т.д. Защищаемая конструкция присоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, и он становится катодом. В качестве анодов используются куски железа. На защищаемом изделии повышается поверхностная концентрация электронов, на поверхности происходит восстановление окислителя, а процесс окисления (коррозия) идет на аноде.

**Применение ингибиторов коррозии.** Ингибиторами называются вещества, добавление которых в коррозионную среду в незначительных количествах заметно снижает скорость коррозии. Ингибиторами являются различные неорганические соединения (нитрит натрия, хромат и дихромат калия, фосфат и гидрофосфаты натрия) и многие органические вещества. Защитное действие ингибиторов обусловлено тем, что их молекулы или ионы адсорбируются на поверхности металлов, замедляя или прекращая процесс анодного окисления.

### Экспериментальная часть

*Цель работы.* Исследовать влияние природы металла, среды и внешних условий на процессы химической и электрохимической коррозии металлов и ознакомиться со способами их защиты от коррозии.

#### **Опыт 1. Химическая и электрохимическая коррозия цинка**

В пробирку с 8 - 10 каплями серной кислоты опустить гранулу цинка. Отметить образование пузырьков газа на поверхности гранулы. Записать уравнение реакции цинка с кислотой. В ту же пробирку опустить медную проволоку и коснуться ею гранулы цинка. Что изменилось в процессе? Какую функцию выполняет медная проволока? Записать схему коррозионного медно-цинкового гальванического элемента; написать схемы анодного и катодного процессов.

#### **Опыт 2. Влияние концентрации окислителя на скорость коррозии**

В пробирку с 5 каплями серной кислоты добавить 5 капель воды, т.е. уменьшить концентрацию  $H_2SO_4$  в два раза. Прodelать опыт, аналогичный опыту 1. Сделать вывод о влиянии концентрации  $H^+$ -ионов на скорость коррозии.

#### **Опыт 3. Влияние природы защитного покрытия на коррозионные процессы**

Две пробирки наполнить на  $\frac{1}{2}$  их объема дистиллированной водой. Добавить в каждую из них по 2 - 3 капли серной кислоты и по 2 - 3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Последний является качественным реактивом на ионы  $Fe^{2+}$ , с которыми он дает интенсивное синее окрашивание. В одну пробирку опустить железную полоску, в которой зажата гранула цинка, а в другую – железную полоску, в которой зажата гранула олова. Первая пробирка имитирует коррозию оцинкованного железа, а вторая – лужёного.

Отметить, в какой пробирке появляется синее окрашивание. Составить схемы коррозионных гальванических элементов и написать уравнения анодных и катодных процессов. Объяснить причину окрашивания одного из растворов в синий цвет. Какую роль выполняет серная кислота? Какое из покрытий является



катодным, а какое – анодным? В выводе указать, какое из двух покрытий и почему защищает железо от коррозии, а какое и почему не защищает.

#### **Опыт 4. Защита металла от коррозии с помощью протектора**

В две пробирки с разбавленным раствором уксусной кислоты прибавить несколько капель раствора KI. В одну из них опустить пластинку свинца, а в другую – пластинку свинца с зажатой в ней гранулой цинка. Отметить, в какой пробирке раньше появляется малорастворимое соединение  $PbI_2$ . Учитывая, что качественным реактивом на катионы свинца(+2) является раствор KI, объяснить причину появления катионов  $Pb^{2+}$  в растворе. Написать уравнение взаимодействия свинца с уксусной кислотой, схему коррозионного гальванического элемента, схемы анодного и катодного процессов. В выводе указать, какую роль выполняет прижатая к свинцу гранула цинка в процессе коррозии свинца.

#### **Опыт 5. Сравнение коррозии железа и нержавеющей стали**

В химическом машиностроении широко применяется нержавеющая сталь X18H9T, в состав которой входит 18 % хрома, 9 % никеля, около 1 % титана, остальное – железо. На поверхности этой стали образуется тонкая пленка сложного оксида  $NiO \cdot Cr_2O_3$  со структурой шпинели, обладающая высокой устойчивостью к действию кислот. В две пробирки с серной кислотой опустить: в одну полоску обычной стали, в другую – нержавеющей. Сравнить скорость коррозии.

#### **Опыт 6. Защита металла от коррозии химическим пассивированием**

Очистить наждачной бумагой две стальные проволоочки (разогнутые канцелярские скрепки). Одну из них опустить в пробирку с концентрированным раствором азотной кислоты на одну-две минуты. Записать наблюдения. Вынуть проволоку из пробирки с азотной кислотой, ополоснуть водой и опустить в пробирку с разбавленной серной кислотой. Для сравнения опустить вторую необработанную проволоку в тот же раствор серной кислоты. Сравнить скорость выделения водорода на проволочках. В выводе отметить роль оксидной пленки, образовавшейся при обработке железа азотной кислотой.

#### **Опыт 7. Защита металла от коррозии пленкой оксида, полученной при термообработке**

Очистить наждачной бумагой две стальные проволоочки. Одну из них нагреть в пламени спиртовки до появления оксидной пленки цвета «воронова крыла». Эта операция в технике называется «воронением». Опустить обе проволоки в пробирки с раствором сульфата меди(II). Описать наблюдения и

составить уравнения реакции железа с раствором  $\text{CuSO}_4$ . Оценить защитные свойства оксидной пленки, полученной при воронении.

### Опыт 8. Коррозия алюминия при удалении с него защитной оксидной пленки

Некоторые активные металлы, например Al, Cr, Mn, устойчивы к коррозии из-за существования на их поверхности оксидных пленок. При нарушении прочности оксидной пленки такие металлы активно взаимодействуют с окислителями. Разрушить оксидную пленку на поверхности алюминия можно, обработав её раствором соли ртути. Ионы ртути из раствора частично восстанавливаются до металла. Образовавшаяся металлическая ртуть растворяет поверхностный слой алюминия, образуя амальгаму алюминия (раствор алюминия в ртути). Амальгама алюминия приобретает положительный электрический потенциал по отношению к чистому алюминию. Таким образом, образуется коррозионная гальваническая пара, в которой анодом служит алюминий, а катодом амальгама алюминия. В результате происходит интенсивная коррозия алюминия, которую можно наблюдать как в воде, так и на воздухе. В воде наблюдается выделение водорода, а на воздухе образуется рыхлый оксид алюминия.

#### *Ход опыта.*

Полоску алюминиевой фольги на несколько секунд поместить в раствор соли двухвалентной ртути (хлорида или нитрата), затем сполоснуть водой и просушить с помощью фильтровальной бумаги. Наблюдать, как происходит коррозия алюминия на воздухе. Затем опустить полоску в воду и наблюдать за процессом коррозии алюминия в воде.

В отчете написать уравнения реакций: алюминия с солью ртути; 2) окисления алюминия на воздухе; 3) взаимодействия алюминия с водой.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНОГО АЛЮМИНИЯ И ХЛОРИД-ИОНОВ В ПОЧВЕ

#### 1. Определение подвижного алюминия по методу Я.В. Пейве.

##### Материалы и реактивы:

Технохимические весы с разновесами;  
воронка;  
штатив металлический с двумя кольцами и лапкой;  
10 пробирок; штатив для пробирок;  
колба коническая;  
пипетка, градуированная в 0,1 мл;

мензурка на 10-12 мл с делениями в 0,1 мл;  
 стаканы химические на 200-500 мл,  
 сетка асбестированная;  
 мешалка;

9. *1 н раствор KCl* (74,56 г соли растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л. Приготовленный раствор фильтруют через плотный фильтр и определяют рН. Реакция раствора должна быть в пределах 6,0 -6,3 (если реакция иная, ее регулируют);

10. *насыщенный раствор хлористого аммония,*

11. *аммиак 25 %;*

12. *индикатор (конго красное);*

13. *1 % раствор роданистого аммония;*

14. *10 % раствор соляной кислоты;*

15. *6,0 н раствор гидроксида натрия;*

16. *раствор-осадитель алюминия* (в 200 мл насыщенного раствора хлористого аммония прибавляют 1 мл 25 % раствора аммиака). Реакция осадителя должна быть в пределах 7,8 - 7,9. Если реакция иная, ее регулируют водным раствором соляной кислоты или аммиака.

#### Ход определения

В стакан наливают 100 мл 1 н раствора хлористого калия, всыпают 40 г почвы, устанавливают мешалку и размешивают раствор в течение часа, после чего фильтруют через складчатый фильтр. Берут пробу на железо при помощи роданистого аммония. Если раствор не окрасится в красный цвет, то это означает, что железа в нем нет. В противном случае его осаждают 6 н раствором едкого натра.

Для определения алюминия моют 9 пробирок и споласкивают дистиллированной водой, затем их устанавливают в штатив и пронумеровывают. При помощи градуированной пипетки в пробирки наливают солевую вытяжку:

Таблица 14.

Номера пробирок	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Количество вытяжки в мл	5	4	3	2,5	2	1,8	1,5	1,2	1,0

Во все пробирки, кроме первой, доливают до объема 5 мл 1 н раствор хлорида калия.

В каждую пробирку добавляют по 1 мл осадителя. Пробирку встряхивают и добавляют по одной капле индикатора - конго красное. Содержимое пробирок хорошо перемешивают, и все 9 пробирок помещают на 10 минут в кипящую баню. После кипячения пробирки оставляют на 30-35 минут для охлаждения, после чего приступают к наблюдению за осадком. Находят первую пробирку, в которой нет осадка, концентрация алюминия в этой пробирке равна при данных условиях 0,0013 мг алюминия в 1 мл раствора. Содержание алюминия в почве можно вычислить по таблице 15.

Таблица 15- Содержание алюминия

№ пробирки	Количество вытяжки	Количество алюминия на 100 г почвы, мг
1	5,0	0,39
2	4,0	0,48
3	3,0	0,65
4	2,5	0,78
5	2,0	0,97
6	1,8	1,08
7	1,5	1,30
8	1,2	1,65
9	1,0	1,95

Если осадок выпадает и в пробирке № 9, то оставшийся фильтрат разбавляют 1 н раствором хлористого калия и производят новое определение алюминия. При расчете необходимо учесть произведенное разбавление.

Мерой борьбы с подвижным алюминием является известкование. Можно рассчитать необходимое количество извести, зная количество мг подвижного алюминия. Предположим, что анализ показал отсутствие осадка и мути в пробирке № 7. По таблице 6 находим количество алюминия в 100 г почвы, оно равно 1,3 мг. Умножаем 1,3 мг на коэффициент 4,4. Таким образом, для нашей почвы необходимо следующее количество извести:

$$1,30 \cdot 4,4 = 5,72 \text{ центнера CaCO}_3 \text{ на гектар, а на } 1 \text{ м}^2 - 572 \text{ кг: } 1000 = 57,2 \text{ г.}$$

## **2. Метод определения иона хлорида в водной вытяжке.**

Сущность метода заключается в титровании иона хлорида в водной вытяжке раствором азотнокислого серебра, образующим с ионом хлорида трудно растворимое соединение. Для установления конечной точки титрования в раствор добавляют хромат калия, образующий с избытком серебра осадок, вызывающий переход окраски раствора от желтой к красно-бурой.

### Метод отбора проб.

Пробы почвы доводят до воздушно-сухого состояния, измельчают, пропускают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1-2 мм и хранят в коробках или пакетах. Пробу на анализ отбирают шпателем или ложкой, предварительно перемешав почву на всю глубину коробки. Из пакетов почву высыпают на ровную поверхность, тщательно перемешивают и распределяют слоем толщиной не более 1 см. Пробу на анализ отбирают не менее чем из пяти мест. Масса пробы - 30 г.

### Аппаратура, материалы и реактивы.

- 1) весы лабораторные;
- 2) пипетки и бюретки;
- 3) посуда мерная лабораторная;

- 4) колбы конические вместимостью 250 мл;
- 5) калий хромовокислый, раствор с массовой долей 10 %;
- 6) калий хлористый,  $c(\text{KCl}) = 0,1$  моль/л (0,1 н);
- 7) серебро азотнокислое;
- 8) вода дистиллированная.

#### Подготовка к анализу.

Приготовление раствора хлорида концентрации 0,1 моль/л. 7,456 г хлористого калия, прокаленного до постоянной массы при температуре 500°C, взвешивают с погрешностью не более 0,001г, помещают в колбу вместимостью 1000 мл и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

В случае помутнения, образования хлопьев, осадка, раствор заменяют свежеприготовленным. Для приготовления раствора допускается использовать стандарт-титр хлористого калия или хлористого натрия.

#### *Приготовление раствора хлорида концентрации 0,01 моль/л.*

10мл раствора, приготовленного, как указано выше, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

#### *Приготовление раствора азотнокислого серебра концентрации 0,02 моль/л.*

3,4 г азотнокислого серебра, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Точную концентрацию раствора проверяют титрованием. Для этого отбирают 10 мл раствора хлорида концентрации 0,01 моль/л в коническую колбу, приливают 1 мл раствора хромовокислого калия с массовой долей 10 % и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой. Титрование проводят три раза и для расчета точной концентрации используют среднее арифметическое результатов трех титрований. Точную концентрацию раствора  $\text{AgNO}_3$  (X), моль/л, вычисляют по формуле:  $X = 0,01 \times V / V_1$ , где 0,01 - концентрация раствора хлорида, взятого для титрования; V - объем раствора хлорида, взятый для титрования, мл;  $V_1$  - объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, мл. Раствор хранят в склянке оранжевого стекла с притертой пробкой. Концентрацию раствора проверяют титрованием не реже одного раза в неделю.

#### Проведение анализа

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных, как указано выше.

Пробу водной вытяжки объемом от 2 до 20 мл отбирают пипеткой в коническую колбу, приливают дистиллированную воду до объема 20-30 мл, 1 мл

раствора хромовокислого калия с массовой долей 10 % и титруют раствором азотнокислого серебра до перехода окраски от желтой к красно-бурой.

### **Обработка результатов**

Количество эквивалентов иона хлора (X), ммоль в 100 г почвы, вычисляют по формуле:

$$X = V \times c \times 500 / V_1,$$

где

V - объем раствора азотнокислого серебра, пошедший на титрование, мл;

3. - концентрация раствора азотнокислого серебра, ммоль/л;

4. 500 - коэффициент пересчета на 100 г почвы;

V<sub>1</sub> - объем пробы водной вытяжки, мл.

Массовую долю иона хлорида в почве (X<sub>1</sub>) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = X \times 0,0355,$$

где

X - количество эквивалентов иона хлорида в почве, ммоль в 100 г;

0,0355 - коэффициент пересчета в проценты.

За результат анализа принимают значение единичного определения иона хлорида. Результат выражают в миллимолях в 100 г почвы и в процентах с округлением до трех значащих цифр.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Общая химия с элементами биоорганической химии: учебник / О. В. Нестерова, И. Н. Аверцева, Д. А. Доброхотов [и др.]; под редакцией В. А. Попкова. — Москва: Лаборатория знаний, 2020. — 379 с. Текст: электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/88962.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей.

2. Некрасов, Б.В. Основы общей химии./ Б.В.Некрасов. Том 1-2. Изд-во «Химия», 1973.

3. Общая геохимия: учебное пособие / Д. А. Яковлев, Т. А. Радомская, А. А. Воронцов [и др.]. — 2-е изд. — Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. — 304 с. Текст: электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/114939.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

4. Соболева, И. Г. Сборник задач по общей химии: учебно-методическое пособие / И. Г. Соболева, А. В. Дудкин. — Липецк: Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2021. — 72 с. Текст: электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART: [сайт]. — URL: <https://www.iprbookshop.ru/116170.html> — Режим доступа: для авторизир. пользователей

5. Глинка, Н. Л. Общая химия. Задачи и упражнения: учеб.-практич. пособие для СПО / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М.: Издательство Юрайт, 2019. — 236 с. URL: <https://obuchalka.org/20200406119972/obschaya-himiya-zadachi-i-uprajneniya-glinka-n-l-2019.html>

6. Стась, Н.Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: Учебное пособие/ Н.Ф.Стась, А.А.Плакидкин, Е.М.Князева.— Томск: Изд-во ТПУ, 2007. — 207 с. URL: [https://www.studmed.ru/view/stas-nf-plakidkin-aa-knyazeva-em-laboratornyy-praktikum-po-obschey-i-neorganicheskoy-himii\\_5b433da2404.html?page=1](https://www.studmed.ru/view/stas-nf-plakidkin-aa-knyazeva-em-laboratornyy-praktikum-po-obschey-i-neorganicheskoy-himii_5b433da2404.html?page=1)

7. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии/ Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. - М: Высшая школа,1988, - 303 с.

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ**

### **к лабораторно-практическим занятиям по дисциплине «Химия с основами биогеохимии»**

#### **Составители:**

Шаповалов Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ»;

Трошина Елена Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

#### **Ответственный за выпуск:**

Шаповалов Валерий Васильевич – заведующий кафедрой «Прикладная экология и охрана окружающей среды» ГОУВПО «ДОННТУ», доктор химических наук, профессор