

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

Е. В. Кочановская

ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ для  
студентов, обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки  
08.03.01 Строительство

Калининград  
Издательство ФГБОУ ВО «КГТУ»  
2022

УДК 54(076)

Рецензент

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры теории механизмов и машин и деталей машин ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» Н. А. Серeda

Кочановская, Е. В.

Химия: учеб.-методич. пособие по выполнению лабораторных работ для студентов, обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки 08.03.01 Строительство / Е. В. Кочановская. – Калининград: Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2022. – 95 с.

В учебно-методическом пособии по выполнению лабораторных работ для дисциплины «Химия» представлены организационно-методические указания, вопросы техники безопасности, методики лабораторных работ по их выполнению для направления подготовки 08.03.01 Строительство, формы обучения очная, заочная.

Табл. 15, рис. 6, список лит. – 5 наименований

Учебно-методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала кафедрой химии 20 июня 2022 г., протокол № 9

Учебно-методическое пособие рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала для использования в учебном процессе методической комиссией института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 30 июня 2022 г., протокол № 8

Учебно-методическое пособие рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала для использования в учебном процессе методической комиссией института морских технологий, энергетики и строительства ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 30 июня 2022 г., протокол № 6

УДК 54(076)

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Калининградский государственный технический университет», 2022 г.  
© Кочановская Е. В., 2022 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЩИЕ ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.....	5
2. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ И ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ.....	8
3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПОДГОТОВКЕ К ВЫПОЛНЕНИЮ И ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ .....	13
Лабораторная работа № 1. Определение молярной массы эквивалента металла.....	13
Лабораторная работа № 2. Установление формулы кристаллогидрата.....	18
Лабораторная работа № 3. Получение и исследование свойств комплексных соединений.....	21
Лабораторная работа № 4. Определение теплового эффекта ( $\Delta H$ ) растворения соли.....	27
Лабораторная работа № 5. Изучение влияние кинетических параметров на скорость химических реакций. Изучение направления смещения химического равновесия.....	31
Лабораторная работа № 6. Приготовление и определение концентрации растворов.....	35
Лабораторная работа № 7. Проведение необратимых и обратимых ионообмен- ных реакций в водных растворах. Изучение влияния условий взаимодействия на состояние равновесия в ионообменных реакциях.....	41
Лабораторная работа № 8. Идентификация растворов веществ по их кислотности (определение pH).....	46
Лабораторная работа № 9. Исследование процесса гидролиза солей и установление факторов, влияющих на гидролиз солей.....	51
Лабораторная работа № 10. Усвоение закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций.....	56
Лабораторная работа № 11. Изучение процессов электролиза в растворах электролитов.....	63
Лабораторная работа № 12. Исследование процессов электрохимической коррозии металлов в различных средах. Изучение влияния активаторов на процесс коррозии.....	68
Лабораторная работа № 13. Изучение химических свойств металлов различной активности.....	72
Лабораторная работа № 14. Определение суммарной жесткости водопроводной воды методом комплексометрического титрования.....	77
Лабораторная работа № 15. Исследование состава и свойств органических соединений.....	83
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	91
Приложения .....	92
Приложение 1. Тестовые задания по некоторым темам для защиты лабораторной работы.....	92
Приложение 2. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов.....	94

## ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие к лабораторным работам по дисциплине «Химия» предназначено для студентов очной и заочной форм обучения в бакалавриате по направлению подготовки 08.03.01 Строительство.

Дисциплина «Химия» входит в состав ОПОП ВО по направлению подготовки 08.03.01 Строительство.

Целью освоения дисциплины «Химия» является формирование знаний теоретических основ химии и свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе, приобретение навыков постановки и проведения лабораторных исследований, умение использовать их в своей профессиональной деятельности.

Задачами изучения дисциплины является:

- освоение строения веществ и их свойств, составляющих основу строительных материалов;
- изучение основ химии и химических процессов современной технологии производства строительных материалов и конструкций.

Лабораторный практикум при изучении химии в вузе преследуют следующие цели: подтверждение экспериментов теоретических положений и законов, обучение навыков проведения лабораторных работ.

Задачи лабораторного практикума: освоить технику обращения с химическими реактивами; приемы проведения химических операций; методы обработки опытных данных; анализировать результаты опытов, уметь делать выводы.

Непременным условием успешного усвоения дисциплины «Химия» является выполнение лабораторного практикума.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- знать химические процессы, протекающие на объекте профессиональной деятельности;
- уметь ориентироваться в химических законах в своей профессиональной деятельности;
- владеть навыками использования основных законов химии для освоения образовательной программы и в профессиональной деятельности.

# 1. ОБЩИЕ ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Таблица 1– Тематический план лабораторных работ (ЛР)

№ ЛР	Тема дисциплины	Наименование ЛР
1	1. Введение. Основные законы и понятия химии	Общие правила работы и техника безопасности в химической лаборатории. Определение молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода
2	2. Строение вещества	Установление формул кристаллогидратов
3	2. Строение вещества	Получение и исследование свойств комплексных соединений
4	3. Основные закономерности химических процессов	Определение теплового эффекта ( $\Delta H$ ) растворения соли
5	3. Основные закономерности химических процессов	Изучение влияние кинетических параметров на скорость химических реакций. Изучение направления смещения химического равновесия
6	4. Растворы и электрохимические процессы	Приготовление и определение концентрации растворов
7	4. Растворы и электрохимические процессы	Проведение необратимых и обратимых ионообменных реакций в водных растворах. Изучение влияния условий взаимодействия на состояние равновесия в ионообменных реакциях
8	4. Растворы и электрохимические процессы	Идентификация растворов веществ по их кислотности (определение рН)
9	4. Растворы и электрохимические процессы	Исследование процесса гидролиза солей и установление факторов, влияющих на гидролиз солей
10	4. Растворы и электрохимические процессы	Усвоение закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций
11	4. Растворы и электрохимические процессы	Изучение процессов электролиза в растворах электролитов
12	4. Растворы и электрохимические процессы	Исследование процессов электрохимической коррозии металлов в различных средах. Изучение влияния активаторов на процесс коррозии
13	5. Избранные вопросы химии	Изучение химических свойств металлов различной активности
14	5. Избранные вопросы химии	Определение суммарной жесткости водопроводной воды методом комплексометрического титрования
15	5. Избранные вопросы химии	Исследование состава свойств органических соединений.

Лабораторные работы проводятся параллельно с изучением теоретического материала.

Обучающийся допускается к выполнению лабораторных работ при наличии у него лабораторного журнала (тетради) с оформленным проектом отчета по лабораторной работе. Перед его оформлением студенту следует самостоятельно изучить теоретический материал по теме лабораторной работы, используя конспект лекций и рекомендуемую учебную литературу, описание лабораторной работы.

Проект отчета по лабораторной работе должен включать:

- название темы лабораторной работы;
- название лабораторной работы;
- необходимые теоретические сведения по теме данной лабораторной работы;
- цель лабораторной работы;
- описание хода работы, уравнения соответствующих реакций, расчетные формулы;
- свободное место в тетради для наблюдений, расчетов и выводов.

Наблюдения и выводы по каждому опыту формируются и записываются только после выполнения каждого опыта в лаборатории химии. В лабораторном журнале следует предусмотреть поля.

Записи в лабораторном журнале выполняются ручкой, аккуратно и разборчиво. Нельзя стирать записи и пользоваться корректором. В случае ошибки слова и цифры зачеркивают и пишут правильные рядом один раз. На титульном листе лабораторного журнала следует привести его название с указанием названия дисциплины, фамилии и инициалов, а также учебной группы студента.

Перед выполнением лабораторной работы преподаватель проверяет у каждого студента наличие оформленного проекта отчета по лабораторной работе, знание им теоретического материала по теме лабораторной работы, хода проведения работы и соответствующих ей уравнений реакций. Преподаватель также обращает внимание студентов на необходимость соблюдения техники безопасности при выполнении лабораторных работ.

Лабораторные работы выполняются студентами индивидуально, что позволяет им тщательно наблюдать ход проведения опытов и на его основе самостоятельно делать выводы, увязывая теоретические знания электронного строения, физических и химических свойств исследуемых соединений с практическими наблюдениями. Лабораторные работы включают значительное число опытов, которые включают физико-химические явления, необходимые при изучении химических свойств различных классов соединений. Это будет способствовать более глубокому усвоению студентами закономерностей общей химии, строения и свойств соединений разных классов.

Лабораторные работы включают опыты, проводимые капельным методом, не требующем специальной подготовки. Работа с малыми количествами

веществ позволяет правильнее установить оптимальные количественные соотношения между реагентами для проведения соответствующих реакций, при этом расход реактивов значительно сокращается и повышается. При выполнении лабораторных работ студенту необходимо соблюдать требования по технике безопасности (раздел 2 учебного пособия).

В ходе выполнения лабораторных работ студенты записывают в лабораторный журнал наблюдения и формируют выводы по каждому опыту.

Преподаватель контролирует правильность выполнения опытов каждым студентом и оформления им отчета по лабораторной работе.

Студент, выполнивший лабораторную работу, оформивший по ней отчет, допускается к защите лабораторной работы (собеседование). Защита лабораторной работы проводится по мере их выполнения в часы занятий, отведенные на выполнения работы. Опрос студента преподавателем проводится в рамках темы лабораторной работы. Студент, не защитивший лабораторную работу, допускается к следующей лабораторной работе.

Формами и методами контроля и оценки результатов выполнения лабораторной работы являются:

- фронтальный опрос;
- индивидуальный опрос;
- оценка освоенных умений при выполнении эксперимента;
- оценка освоения умений в ходе выполнения заданий;
- анализ полноты, качества, достоверности, логичности изложения информации при подведении итогов;
- тестирование.

Оценка за выполнение лабораторной работе выставляется по дихотомической шкале: зачтено, не зачтено. В фонде оценочных средств лабораторной работы являются средством контроля текущей успеваемости.

Контрольные вопросы (задания) по результатам выполнения лабораторной работы должны быть сформулированы в виде, способствующем самоконтролю обучающегося подготовленности к проведению лабораторной работы, а после ее завершения и оформления отчета – к защите. Для оценки проработанности ключевых структурно-логических единиц лабораторной работы наиболее эффективны вопросы и задания в тестовой форме, для защиты необходимо выполнить от 40 до 60 % предложенных тестовых заданий (примеры тестовых заданий к защите некоторых лабораторных работ представлены в приложении 1).

## 2. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ И ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ

Студенты допускаются к работам в лаборатории только после прохождения ИНСТРУКТАЖА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ, ознакомления с правилами их выполнения, техники безопасности и оказания первой помощи, о чем расписываются в контрольном листе. При проведении опытов необходимо обезопасить себя от случайного попадания химических веществ. К индивидуальным средствам защиты относятся: химический халат, перчатки, защитные очки, респираторы. Волосы должны быть собраны во избежание воспламенения. Необходимо также иметь чистое сухое полотенце или платок (для быстрого удаления попавших на кожу твердых и жидких реагентов).

В химической лаборатории нельзя принимать пищу. По окончании работы обязательно вымыть руки, поскольку на них могут остаться вредные вещества от соприкосновения с посудой или реактивами. Опыты выполняются у своего рабочего места или под тягой, при этом нельзя отвлекаться, оставлять приборы без присмотра, покидать лабораторию даже на непродолжительное время. Реакции проводят с таким количеством веществ и в такой посуде, какие указаны в методическом руководстве. На лабораторном столе выполняются все опыты, не представляющие опасности. Опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, концентрированными кислотами и щелочами выполняются строго в вытяжном шкафу. Эти вещества хранятся там же и переносить их на лабораторные столы категорически запрещается. После работы с такими веществами все содержимое колб и пробирок выливают строго в слив вытяжного шкафа. Остатки особо ядовитых или ценных веществ (соли ртути, мышьяка, серебра и т. п.) выливают в специальные сосуды для соответствующих остатков в вытяжном шкафу. При работах с особо опасными веществами (твердые щелочи, фосфорный ангидрид, фтороводород и т. п.) необходимо надеть защитные очки или маску и резиновые перчатки. При работах с легко воспламеняющимися веществами следить, чтобы в лаборатории не было открытого огня. Отбирать необходимые количества концентрированных кислот для проведения опытов и разбавлять их водой разрешается строго в вытяжном шкафу в стеклянных или фарфоровых термостойких стаканах при перемешивании, причем кислота должна вливаться в воду небольшими порциями во избежание сильного разогрева раствора и разбрызгивания концентрированной кислоты. Химическая посуда, в которой проводилось неправильное разбавление кислоты водой, может треснуть. Особенно осторожно необходимо разбавлять серную кислоту и готовить концентрированный раствор щелочи. При работе с электроприборами (электроплитками, сушильными шкафами, выпрямителями тока, муфельными печами и др.) необходимо следить, чтобы изоляция проводов и вилки приборов были исправны, иначе ими нельзя пользоваться.

Нельзя исследовать запах газа непосредственно из реакционного сосуда, а следует осторожным движением руки направить к себе воздух с примесью этого газа. Сухие вещества из банок брать шпателем или ложечкой, которые после употребления вымыть, вытереть, и только после этого брать другой реактив. Если в руководстве количество сухого вещества не указано, то брать его очень немного (примерно в объеме 1–2 спичечных головок). Если сухого вещества взято слишком много, то избыток его высыпать обратно в банку запрещается, за исключением того случая, когда вещество отвешивается на весах. Раствора в пробирку наливать не более  $1/6$  объема пробирки, если не указано иначе. Если же в руководстве говорится, что нужно взять 2–3 мл раствора, то налить около  $1/10$  объема пробирки. Излишки раствора из пробирки нельзя выливать обратно в склянку, его отливают в раковину. Если раствор в пробирку наливается пипеткой, то последнюю нельзя глубоко опускать в пробирку или касаться ею стенок пробирки. Все склянки с растворами и банки с твердыми веществами необходимо сразу ставить на те же места, откуда их брали. Для нагревания в лаборатории чаще всего используют газовые горелки или спиртовки. Горелка присоединена к крану резиновой трубкой, которая должна быть исправна. В случае, если на трубке есть трещина, открывать кран и зажигать горелку нельзя. Если при открывании общего газового крана в лаборатории чувствуется запах газа, немедленно закрыть кран, не зажигать огня, проверить, закрыты ли краны у всех горелок, а комнату проветрить. При пользовании горелкой возможны отрыв или проскок пламени. В первом случае горение начинается выше верхнего края горелки и легко может погаснуть, во втором случае горение происходит внутри горелки, которая при этом шумит и сильно нагревается, а снаружи пламя узкое и появляется неприятный запах продуктов неполного сгорания газа. Горелку немедленно погасить, если она горячая – дать остыть, шайбой уменьшить приток воздуха в нее, после чего снова зажечь. Пламя горелки имеет разную температуру: в верхней части оно наиболее горячее (до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а в нижней температура не выше  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Если нужно нагревать раствор в пробирке, то последнюю закрепляют в держателе у верхнего края и нагревают только ту часть, где налит раствор, наклонив при этом пробирку отверстием от себя и слегка стряхивая для перемешивания жидкости. Для нагревания жидкости в стакане или колбе следует насухо вытереть внешние стенки сосуда, поставить сосуд на асбестовую сетку и не наклоняться над сосудом, чтобы брызги не попали в лицо. Жидкость перемешивать стеклянной палочкой, не касаясь стенок стакана, чтобы не разбить его. Можно на конец стеклянной палочки надеть кусочек резиновой трубки. Нагревать раствор с осадком в пробирке нужно очень осторожно, так как из-за неравномерного нагрева вещество может выбросить из пробирки. Нагревание раствора с осадком в стакане возможно только при непрерывном перемешивании осадка стеклянной палочкой с надетым на ее конец кусочком резиновой трубки. Однако в этом случае лучше нагревать стакан на

водяной бане, т. е. опустить в другой сосуд с кипящей водой, причем не ставить стакан на дно этого сосуда.

При небрежной работе и несоблюдении правил техники безопасности возможны различные поражения: легкие отравления от вдыхания вредных газов (хлора, брома, сероводорода, оксида углерода (II) и др.), порезы стеклом, ожоги от горячих предметов, концентрированных растворов кислот, щелочей и др. При всех несчастных случаях немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту. Чем раньше будут применены имеющиеся в лаборатории средства первой помощи, тем меньше последствий останется у пострадавшего. Попавшую на руки или лицо кислоту следует сразу же смыть сильной струей воды. Если на кожу попало много концентрированной серной кислоты, то сначала нужно удалить ее чем-нибудь сухим (ватой, бумагой), а затем вымыть проточной водой. На пораженное кислотой место наложить ватный тампон, смоченный разбавленным раствором гидрокарбоната натрия из аптечки, имеющийся в лаборатории. Попавшую на руки или лицо щелочь надо смыть сильной струей воды, пока кожа не перестанет быть скользкой, и при необходимости нейтрализовать разбавленным раствором уксусной кислоты из аптечки, при необходимости наложить тампон, смоченный этим раствором.

В случае попадания на кожу белого фосфора или ожогов горящим фосфором обработать поврежденное место 2%-ным раствором сульфата меди (II), наложить на некоторое время тампоны с этим же раствором. В случае термических ожогов обожженную горячими предметами кожу смазать крепким раствором перманганата калия, если ожог не очень сильный, а при сильном ожоге (если сразу образовались пузыри) применить мазь от ожогов. При отравлении от вдыхания газов нужно вывести пострадавшего на свежий воздух. При значительном вдыхании паров брома, хлора полезно немного подышать парами сильно разбавленного раствора аммиака (не из склянки, а от слегка смоченной ватки, осторожно). При попадании растворов реагентов в глаза нужно промыть их проточной водой, осторожно раздвинув веки пальцами. При повреждении раствором кислоты глаза следует промыть разбавленным раствором гидрокарбоната натрия (с помощью стеклянной глазной ванночки из аптечки или набрав раствор в ладонь, наклониться, приложив ладонь с раствором к глазу и поморгать). При поражении глаза щелочью промывать его следует раствором борной кислоты из аптечки. При порезах стеклом сначала удалить осколки из раны, потом промыть водой во избежание попадания в кровь реактивов, а далее при небольших порезах остановить кровь разбавленным раствором пероксида водорода и наложить стерильную повязку. При серьезных порезах надо обратиться к врачу. При сильном кровотечении наложить жгут, обязательно прикрепив рядом бумажку с указанием времени наложения жгута, поскольку последний нельзя оставлять непрерывно в течение более 20 мин, и вызвать скорую помощь (тел. 112).

Рассмотрим подробнее некоторые конкретные примеры оказания первой помощи при работе с химическими веществами.

При попадании на кожу (рук, лица) концентрированных кислот (серной, азотной) следует немедленно промыть обожжённое место сильной струёй водопроводной воды в течение 3–5 мин, после чего наложить повязку из марли и ваты, смоченной 3%-ным раствором перманганата калия. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует немедленно обратиться к врачу).

При ожогах кожи растворами щелочей следует промывать обожжённый участок кожи водой до тех пор, пока она не перестанет быть скользкой на ощупь, после чего следует наложить повязку из 3%-ного раствора перманганата калия.

При попадании брызг кислот и щёлочи в глаза немедленно промыть повреждённый глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего немедленно обратиться к врачу.

При ожогах кожи горячими предметами (стекло, тигель, металлы) наложить сначала повязку из перманганата калия, а затем повязку с мазью от ожогов.

При ожогах фосфором необходимо наложить на обожжённое место повязку, смоченную 2%-ным раствором сульфата меди (II).

При отравлении хлором, бромом, сероводородом, окисью углерода необходимо вывести пострадавшего на воздух, а затем немедленно обратиться к врачу.

В химической лаборатории используются жидкие, твёрдые и газообразные реактивы. Жидкие – азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соляная кислота  $\text{HCl}$ , аммиак  $\text{NH}_3$ , бромная вода  $\text{Br}_2$ , хлорная вода  $\text{Cl}_2$ , сероводородная вода  $\text{H}_2\text{S}$ . Твёрдые – металлы ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ) различные соли ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KI}$ ). Газообразные –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HCl}$ . Для безопасной работы при выполнении лабораторного эксперимента необходимо знать свойства используемых реактивов, а также свойства химических веществ – продуктов химических реакций (ядовитость, окислительная способность, взрыво- и огнеопасность). Полезно также знать нахождение реактивов в лаборатории. Следует помнить, что:

1) Концентрированные кислоты, щёлочи, а также ядовитые, вредные и неприятно пахнущие вещества (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц.  $\text{HNO}_3$ , конц.  $\text{HCl}$ , конц.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , хлорная вода, бромная вода) помещаются в вытяжном шкафу, откуда их не следует выносить даже при выполнении эксперимента. Все работы с использованием этих веществ выполняются строго в вытяжном шкафу, содержимое пробирок и колб после окончания опыта выливается только в специальный слив, который также находится в вытяжном шкафу.

2) Разбавленные растворы кислот (2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 н.  $\text{HNO}_3$ , 2 н.  $\text{HCl}$ ) и щелочей (2 н.  $\text{NaOH}$ , 2 н.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) находятся на полках у каждого лабораторного стола.

3) Наборы реактивов, необходимые для выполнения определённой лабораторной работы, выставляются на все лабораторные столы. Не рекомендуется переносить реактивы с одного рабочего места на другое! Реактивы общего пользования, например твердые неорганические соли, концентрированный раствор роданида калия, раствор крахмала, иодная вода и т. п., находятся на общем лабораторном столе, который, для удобства, расположен, как правило, по середине лаборатории, откуда их также запрещается уносить.

4) Сухие реактивы берут сухим чистым шпателем или ложечкой. После работы с реактивами шпатель и ложечку моют и протирают фильтровальной бумагой. Жидкие реактивы можно отобрать пипеткой или осторожно отлить из склянки, взяв этикетку с надписью в руку, чтобы не портить ее. Нельзя при выполнении лабораторной работы путать пипетки и крышечки от склянок. В противном случае пипетку и крышечку надо тщательно вымыть. Крышки и пробки от реактивных банок и склянок следует класть на стол устойчивой поверхностью, не соприкасающейся с реактивом. После отбора реактива склянку сразу же закрыть пробкой (не путать пробки!) и поставить на место.

5) Если в работе не указано количество реактива для какого-либо опыта, то его количество должно быть как можно меньше (сухого реактива на кончике шпателя раствора не более  $1/6$  объёма пробирки). Если в руководстве указано, что необходимо взять 3 мл раствора или полученный осадок нужно разделить на три части, то это делается приблизительно.

6) Необходимо беречь реактивы! Однако, если реактив просыпали или взяли лишнее количество, то нельзя его сыпать или слить обратно в склянку с чистым реактивом. Излишки реактива можно слить в раковину или сдать лаборанту.

7) Остатки солей сульфидов металлов, серебра, ртути, других дорогостоящих или ядовитых веществ ни в коем случае не выливать в канализацию. Их следует собирать в специальные склянки с надписью «Ag – остатки», «Hg – остатки» и т. п.

### 3. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПОДГОТОВКЕ К ВЫПОЛНЕНИЮ И ЗАЩИТЕ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Описание каждой лабораторной работы включает теоретический материал, необходимый для ее выполнения, касающийся электронного строения и реакционной способности соответствующих химических соединений, подробное описание лабораторной работы (перечень необходимых реактивов и ход выполнения опытов), вопросы для самостоятельной работы и библиографический список, ссылки на приложения.

#### Лабораторная работа № 1

##### Определение молярной массы эквивалента металла

**Цель лабораторной работы** – закрепление теоретического материала по теме для формирования экспериментальных умений у студентов при освоении объемного метода определения молярной массы эквивалента исследуемого металла (метода вытеснения водорода), умений анализировать результаты эксперимента, умений делать выводы по проделанной работе, умения оценивать погрешность эксперимента.

##### План проведения занятия:

- организационная часть;
- теоретическая часть (формулировка закона эквивалента, единицы измерения эквивалента, понятие об эквивалентах и молярных массах эквивалентов простых и сложных веществ, закон эквивалентов);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** Прибор для определения эквивалента металла (рисунок 1). Аналитические весы. Термометр. Барометр. Мерный цилиндр на 25–30 мл. Стаканчик химический. Фильтровальная бумага. Навеска металла. Соляная кислота (10–20%-ный раствор).

##### Теоретическое введение

**Эквивалентом** (химическим) называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвободить или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Из закона постоянства состава следует, что атомы элементов соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. То же можно сказать и о взаимодействии сложных веществ. В связи с этим были вве-

дены понятия фактора эквивалентности (эквивалента) и молярной массы эквивалента вещества.

**Фактором эквивалентности ( $f_{\text{ЭКВ}}$ )** называется число, показывающее, какая доля частицы (атома, молекулы) этого вещества равноценна одному иону  $\text{H}^+$  в реакциях обмена или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

$$f_{\text{ЭКВ}} = 1 / z$$

**Молярная масса эквивалента ( $M_{\text{ЭКВ}}$ )** – это масса одного моль ( $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц) эквивалента вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

$$M_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M = M/z$$

**Число эквивалентности (эквивалентное число)  $z$**  – переменная величина, зависящая от состава вещества или от конкретной реакции, в которой участвует данное вещество.

**Определение числа эквивалентности.**

**$Z$  (атома элемента в соединении)** = степени окисления элемента в веществе (с.о.).

**Например:** Чему равняется число эквивалентности серы в следующих соединениях:

1.  $\text{H}_2\text{S}$ ; 2.  $\text{SO}_2$ ; 3.  $\text{SO}_3$ .

$Z = \text{с.о.}$  – степень окисления элемента в химическом соединении.

1. с.о.(S) = - 2;  $Z = 2$ ; 2.с.о.(S) = + 4,  $Z = 4$ ; 3. с.о.(S) = + 6;  $Z = 6$ .

**$Z$  (кислоты)** = основности кислоты в данной реакции, т. е. числу замещенных катионов водорода ( $n\text{H}^+$ ) на другие катионы.

**$Z$  (кислой соли)** = числу замещенных катионов водорода ( $n\text{H}^+$ ).

**$Z$  (основания)** = кислотности основания в данной реакции, т. е. числу гидроксил ионов ( $n\text{OH}^-$ ), замещенных на кислотные остатки.

**$Z$  (основной соли)** = числу гидроксил-ионов ( $n \text{OH}^-$ ), замещенных на кислотные остатки.

**$Z$  (нормальной (средней) соли)** = суммарному заряду катиона.

**$Z$  (вещества, участвующего в ОВР)** = числу принятых электронов одним молекулой окислителя или отданных одним молекулой восстановителя ( $ne$ ).

**Количество вещества эквивалента  $n_{\text{ЭКВ.}}(\text{в-ва})$**  – количество вещества, в котором частицами являются эквиваленты. Выражается в молях, как и любое количество вещества

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва}) / M_{\text{ЭКВ.}}(\text{в-ва}) \text{ [моль] или}$$

$$n_{\text{ЭКВ.}}(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва}) / m_{\text{ЭКВ.}}(\text{в-ва}) \text{ [моль].}$$

**Молярный объем эквивалентов газообразного вещества (эквивалентный объем).** Широко используется такое понятие, как объем эквивалента газообразного вещества (эквивалентный объем). Это объем, который занимает при нормальных условиях 1 моль эквивалентов газообразного вещества. Из-

вестно, что один моль любого газа (н.у.) занимает постоянный объем, равный 22,4 л (следствие из закона Авогадро).

$V_{\text{ЭКВ}}$  – объем одного моль эквивалента газа.

$$V_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot V_{\text{М}}(\text{газа}) = V_{\text{М}}(\text{газа}) / z \text{ [л/моль]},$$

где  $V_{\text{М}}(\text{газа})$  – молярный объем газа, л (н.у.), который равен 22,4 л/моль.

**Закон эквивалентов:** массы реагирующих веществ, прямо пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ.

На основе закона эквивалентов можно вывести следующие формулы для вычисления эквивалентных масс сложных веществ:

Например, для двух компонентной системы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ЭКВ},1}}{M_{\text{ЭКВ},2}}, \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{\text{ЭКВ},1}}{V_{\text{ЭКВ},2}}$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы реагирующих веществ;  $M_{\text{ЭКВ},1}$  и  $M_{\text{ЭКВ},2}$  – молярные массы эквивалентов реагирующих веществ;  $V_{\text{ЭКВ},1}$  и  $V_{\text{ЭКВ},2}$  – молярные объемы эквивалентов реагирующих веществ.

**Эквивалентом сложного вещества** является такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом любого другого вещества.

Такие расчеты возможны благодаря закону эквивалентов.

#### **Алгоритм проведения эксперимента:**

Получение и измерение объема выделившегося водорода осуществляется в лабораторной установке (рисунок 1).

Установка состоит из двух бюреток: рабочей измерительной  $B_1$  и уравнивательной  $B_2$ , соединенных резиновой трубкой  $T$  и заполненных дистиллированной водой. К рабочей бюретке при помощи газоотводной трубки  $\Gamma$  присоединена пробирка  $\Pi$ .

Перед началом выполнения опыта необходимо проверить герметичность установки. Для этого пробирку плотно наденьте на пробку газоотводной трубки, после чего уравнивательную бюретку поднимите или опустите на 15–20 см, закрепите ее в этом положении лапками штатива и наблюдайте в течение 1–2 мин за положением в ней уровня жидкости. Если за это время уровень воды не изменится, это будет означать, что прибор герметичен и можно приступать к выполнению работы.

В пробирку  $\Pi$  налейте 1,5–2,0 мл 20%-ного раствора соляной кислоты, опустите в пробирку навеску металла наденьте пробирку на пробку с газоотводной трубкой, не нарушая герметичности прибора запишите начальный объем ( $V_{\text{НАЧ}}$ ). Затем постукивая пальцем по пробирке, стряхните металл в раствор кислоты.

Когда весь металл растворится и прекратится выделение пузырьков водорода, дайте пробирке в течение 1–2 мин остыть, и, не отсоединяя пробирку,

приведите положение жидкости в измерительной и уравнительной бюретке по нижнему краю мениска к одному уровню, для чего уравнительную бюретку опустите вниз. Запишите показания бюретки  $V_{\text{кон}}$ . По разности определите объем выделившегося водорода в мл.

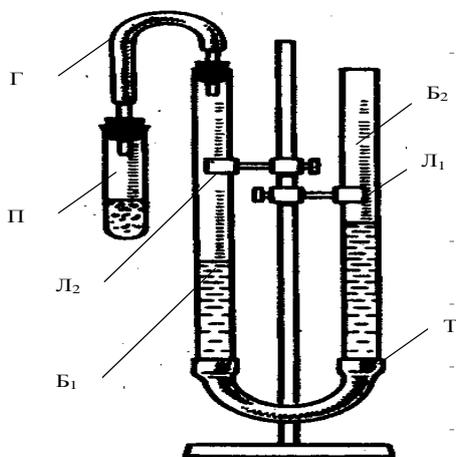


Рисунок 1 – Лабораторная установка для определения эквивалентной массы металла

**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

Запись экспериментальных данных и условий опыта:

Масса металла  $m_{\text{Me}}$ , (г) =

Начальный объем, (мл)  $t_{\text{нач.}}$  =

Конечный объем, (мл)  $t_{\text{кон.}}$  =

Объем выделившегося водорода, (мл)  $V_{\text{H}_2} = V_{\text{кон.}} - V_{\text{нач.}}$  =

Температура ( $^{\circ}\text{C}$ )  $t$  =

Абсолютная температура (К)  $T = 273 + t^{\circ}\text{C}$  =

Атмосферное давление (мм рт. ст.)  $P$  =

Давление насыщенного водяного пара, (мм рт.ст.)  $h$  =

Парциальное давление водорода, (мм.рт.ст.)  $P_{\text{H}_2} = P - h$  =

Универсальная газовая постоянная, (мл · мм.рт.ст. / моль · К) = 62400.

Таблица 2 – Давление насыщенного водяного пара в равновесии с водой

Температура, $^{\circ}\text{C}$	18	19	20	21	22	23	24	25
Давление пара, кПа	2,06	2,20	2,37	2,48	2,64	2,80	2,98	3,16
Давление пара, мм рт.ст.	15,47	16,48	17,53	18,65	19,89	21,09	22,37	23,75

На основании уравнений Менделеева–Клапейрона и объединенного газового закона вычислите массу и объем (н.у.) выделившегося водорода. В основу метода положена реакция взаимодействия металла с раствором хлороводород-

ной (соляной) кислоты, продуктом которой является газообразный водород ( $H_2$ )  
 $2HCl + Me \rightarrow MeCl_2 + H_2 \uparrow$ .

Рассчитайте молярную массу эквивалента металла двумя способами:

1. Подставив в уравнение Клапейрона–Менделеева

$$PV = \frac{m}{M} \cdot RT,$$

соответствующие величины вычисляем массу выделившегося водорода  $m_{H_2}$   
(Подставив  $R = 62400$  мм рт. ст./ моль  $\cdot$  К)

$$m_{H_2} = \frac{MPV}{RT}.$$

Определение эквивалентной массы металла (молярной массы эквивалента металла) по объему вытесненного водорода проводят, применяя математическое выражение закона эквивалентов  $m(\text{в-ва})/m(H_2) = M_{\text{ЭКВ.}}(\text{в-ва})/M_{\text{ЭКВ.}}(H_2)$  или  $m(\text{в-ва})/M_{\text{ЭКВ.}}(\text{в-ва}) = V(H_2)/V_{\text{ЭКВ.}}(H_2)$ .

Затем, по закону эквивалентов, вычислите молярную массу эквивалента металла:

$$M_{\text{Э}_{\text{Me}}} = \frac{m_{\text{Me}} \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(H_2)}{m(H_2)}.$$

2. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла вторым способом.

По уравнению объединенного газового закона:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0},$$

приводим объём выделившегося водорода к нормальным условиям (определяем  $V_{0H_2}$ ).

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T}.$$

Вычисляем молярную массу эквивалента металла, заменив массу и молярную массу эквивалента водорода в уравнении закона эквивалентов на соответствующие им объёмные значения:

$$M_{\text{Э}_{\text{Me}}} = m_{\text{Me}} \cdot 11200 / V_{0(H_2)}$$

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

Вычисляем абсолютную ошибку опыта. Для этого рассчитайте теоретическую молярную массу эквивалента металла, взяв атомную массу металла (из таблицы Д. И. Менделеева), и разделите её на валентность.

$$\text{Абсолютная ошибка } \Delta = M_{\text{ЭКВ.ТЕОР.}} - M_{\text{ЭКВ.ЭКСПЕР.}} [\text{г/моль}].$$

Вычислите относительную ошибку опыта в процентах:

$$\text{Относительная ошибка } \Delta\% = (\Delta / M_{\text{ТЕОР.}}) \cdot 100.$$

**Вывод:** В данной лабораторной работе определена эквивалентная масса исследованного металла (.....), с погрешностью измерения (.....), что свидетельствует о том, что опыт проведен верно.

## **Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

Эксперимент следует проводить в чистой посуде, не загромождать свое рабочее место письменными принадлежностями. После опыта остатки металла не выбрасывать в раковину, а собрать в отдельную посуду. Необходимо осторожно работать со стеклом: вставлять пробирку, перед проверкой на герметичность и снимать пробирку только выкручиванием, держась за резиновую пробку.

### **Задания для самостоятельной работы:**

1. Что называется эквивалентом вещества, молярной массой эквивалента? Как вычислить молярную массу эквивалента элемента и сложного вещества? В чем сущность закона эквивалентов?

2. Определите эквивалентную массу металла, из 1 г которого образуется 1,2518 г оксида.

3. При взаимодействии с водой 6,65 г щелочного металла выделилось 0,56 л водорода, измеренного при нормальных условиях. Какой это металл?

**Учебная литература:** [1 с. 16–59]; [2 с. 10–33]; [3, с. 12–16].

## **Лабораторная работа № 2**

### **Установление формулы кристаллогидрата**

**Цель лабораторной работы** – закрепление теоретического материала по теме для формирования экспериментальных умений у студентов при освоении метода химического гравиметрического (весового) анализа, что позволит развивать навыки экспериментально определения состава исследуемого кристаллогидрата, умение делать выводы по проделанной работе, умение оценивать погрешность эксперимента.

#### **План проведения занятия:**

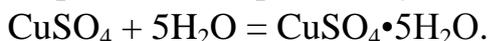
- организационная часть;
- теоретическая часть (что называют кристаллогидратом, что такая кристаллизованная вода, в чем заключается сущность гравиметрического метода, для чего применяются в химическом эксперименте тигель, эксикатор, песчаная баня. У доски разбираем решение задачи: определить формулу мирабилита, являющегося кристаллогидратом сульфата натрия, если после прокаливания навески массой 193,2 г она стала весить 85,2 г);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** аналитические весы, эксикатор, щипцы тигельные, тигель № 2, баня песчаная или муфельная печь, ступка фарфоровая с пе-

стиком, шпатель, кристаллогидраты: сульфата меди (II), сульфат никеля (II), хлорид кобальта (II), хлорид бария (II).

### **Теоретическое введение:**

Кристаллогидраты – это вещества, кристаллизующиеся с одной или несколькими молекулами воды. Явление образования кристаллогидратов – одно из доказательств химической природы процесса растворения. Оно подтверждает, что при растворении молекулы растворителя и растворенного вещества взаимодействуют друг с другом, образуя связи. Молекула кристаллогидрата включает в себя молекулы безводной соли и молекулы воды в определенных мольных соотношениях. Кристаллогидраты могут также образоваться при длительном хранении безводной соли во влажной атмосфере, поскольку безводные соли обладают, в большинстве своем, высокой гигроскопичностью. Типичными кристаллогидратами являются многие природные минералы, например гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , карналлит  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – пятиводный сульфат меди. Медный купорос – голубого цвета. При нагревании большинство кристаллогидратов теряют кристаллизационную воду, превращаясь в безводные вещества. При этом часто происходит изменение цвета веществ. Измельчим купорос и прокалим его. Медный купорос постепенно теряет воду, превращаясь в белый порошок сульфата меди.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . При добавлении воды происходит обратный процесс: безводный белый сульфат меди превращается в кристаллогидрат – голубой медный купорос:



### **Алгоритм проведения эксперимента:**

Записать номер тигля. Прокалить фарфоровый тигель, охладить его в эксикаторе, взвесить на электронных технических весах с точностью до 0,01 г. Взвесить в тигле 0,5–1 г растертого в порошок кристаллогидрата (соль). Поставить тигель с солью в сушильный шкаф или на песчаную баню, нагревать в течение 30–40 мин при температуре 240–260 °С. При прокаливании кристаллогидрата наблюдать за изменением цвета соли. По окончании обезвоживания (кристаллогидрат изменит свой цвет) поместить тигель с помощью тигельных щипцов в эксикатор и оставить на 10–20 мин до полного охлаждения.

Остывший тигель вынуть из эксикатора и взвесить. Повторять нагревание, охлаждение и взвешивание тигля до тех пор, пока разница показаний между предыдущим и последующим взвешиванием не составит 0,01 г.

### **Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

Результаты всех измерений записать в лабораторный журнал.

Номер тигля –

Масса тигля,  $m_1, \text{г} =$

Масса тигля + масса кристаллогидрата,  $m_2, \text{г} =$

Масса кристаллогидрата,  $m_3 = (m_2 - m_1), \text{г} =$

Масса тигля с безводной солью после прокаливании,  $m_4, \text{г} =$

Масса безводной соли  $m_5 = (m_4 - m_1), \text{г} =$

Масса удаленной воды  $m_6 = (m_3 - m_5), \text{г} =$

Рассчитать число молей воды, приходящееся на 1 моль безводной соли, и составить химическую формулу кристаллогидрата.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{соли}) / m(\text{соли}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \text{ [моль]}.$$

На основании результатов опыта вычислите количество молей кристаллизационной воды, приходящееся на один моль безводной соли. Написать формулу кристаллогидрата и установить её соответствие закону постоянства состава.

Пример порядка записи и ход вычислений:

Масса тигля, г	8,1320
Масса тигля с веществом, г	9,5895
Масса навески $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , г	1,4575
Масса тигля с веществом после высушивания, г	
1-е взвешивание	9,3758
2-е взвешивание	9,3747
3-е взвешивание	9,3749
Среднее значение	9,3748

Отбросив результат первого взвешивания (9,3758), находят количество кристаллизационной воды в навеске, взяв среднее значение:

$$9,5895 - 9,3748 = 0,2147 \text{ г H}_2\text{O}$$

Содержание ее выражают в массовых долях (%):

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{образца}),$$
$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 0,2147/1,4575 = 0,1473 \text{ (14,73 \%)}$$

Для проверки точности определения найденную величину сравнивают с теоретически вычисленным значением процентного содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Зная, что в 1 моль (244,3 г)  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержится 2 моль воды, т. е. 36,03 г  $\text{H}_2\text{O}$ , можно составить следующую пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{В } 244,3 \text{ г анализируемого вещества содержится } 36,03 \text{ г H}_2\text{O} \\ \text{В } 100 \text{ г} \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad x \text{ г H}_2\text{O} \end{array}$$

$$x = 36,03 \cdot 100 / 244,3$$

$$x = 14,75 \%$$

Абсолютная ошибка составляет:  $\Delta\omega = 14,73 - 14,75 = -0,02 \%$

Относительная ошибка:  $D = (-0,02 / 14,75) 100 = -0,14 \%$ .

### Сравнительный анализ результатов эксперимента:

Для проверки точности определения найденную величину сравнивают с теоретически вычисленным значением процентного содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Зная, что в 1 моль (244,3 г)  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  содержится 2 моль воды, т. е. 36,03 г  $\text{H}_2\text{O}$ , можно составить следующую пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{В } 244,3 \text{ г анализируемого вещества содержится } 36,03 \text{ г H}_2\text{O} \\ \text{В } 100 \text{ г} \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad x \text{ г H}_2\text{O} \end{array}$$

$$x = 36,03 \cdot 100 / 244,3$$

$$x = 14,75 \%$$

Абсолютная ошибка составляет:  $\Delta\omega = 14,73 - 14,75 = -0,02 \%$

Относительная ошибка:  $D = (-0,02 / 14,75) 100 = -0,14 \%$ .

### **Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, понять цель исследования. К работе приступать только после разрешения преподавателя. Помните о токсичности многих солей (особенно солей «тяжелых» металлов – меди, цинка, кадмия, ртути, свинца, олова). Работайте аккуратно. При попадании на руки растворов солей и в конце работы тщательно вымойте руки. Высушенный тигл нельзя брать руками. Перемещение тигля осуществляют с помощью тигельных щипцов. Высушивание (в течение 15–20 мин) и взвешивание тигля повторяют до тех пор, пока масса тигля после последнего высушивания не будет отличаться от массы тигля после предыдущего высушивания не более чем на 0,0004 г. После этого охлаждают тигл 20–30 мин в эксикаторе до комнатной температуры.

#### **Задания для самостоятельной работы:**

1. Почему тигель с безводной солью нельзя охлаждать на воздухе?
2. Чему равняется молярная масса гексагидрата сульфата железа (II)?
3. Какова массовая доля (в %) воды в гипсе?

**Учебная литература:** [1, с. 220–228]; [2, с. 13, 17].

## **Лабораторная работа № 3**

### **Получение и исследование свойств комплексных соединений**

**Цель лабораторной работы:** формирование экспериментальных умений у студентов в процессе получения анионных и катионных комплексов, навыков в составлении окислительно-восстановительных и ионных уравнений в реакциях обмена при исследовании химических свойств комплексных соединений. Формирование навыков определения устойчивости комплексных соединений, умений делать выводы по проделанной работе.

#### **План проведения занятия:**

- организационная часть;
- теоретическая часть (что такое комплексные соединения, теория Вернера, особенности образования и диссоциации комплексных соединений, устойчивость комплексных соединений);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;

– итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** Едкий натр. (2н.), аммиак (25%-ный р-р), нитрат висмута (0,5н), сульфат никеля (0,5н), сульфат меди (1н), соль Мора, универсальная индикаторная бумажка, хлорид бария (II), гексацианоферрат калия (III).

### **Теоретическое введение:**

Комплексные соединения – это соединения высшего порядка, образованные из соединений первого порядка без образования новых электронных пар, а за счет проявления хотя бы одной донорно-акцепторной связи.

В 1893 г. швейцарский химик А. Вернер предложил координационную теорию, которую дополнили Л. А. Чугаев, И. Л. Черняев, А. А. Гринберг. Основные положения этой теории следующие:

1. В комплексных соединениях один из ионов или атомов считается центральным, его называют комплексообразователем.

2. Вокруг центрального иона (атома) – комплексообразователя – располагаются (координируют) определенное число противоположно заряженных ионов или полярных молекул, называемых лигандами.

3. Центральный ион (атом с лигандами) образует внутреннюю сферу, которую заключают в квадратные скобки.

4. В большинстве случаев число лигандов, непосредственно связанных с центральным ионом (атомом), называется координационным числом, которое чаще всего принимает значения 2, 4, 6, 8.

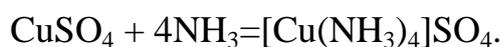
5. Ионы, которые располагаются на наиболее далеком расстоянии от центрального иона (атома), образуют внешнюю координационную сферу.

В большинстве комплексных соединений различают внутреннюю и внешнюю сферы  $K_4[Fe(CN)_6]$ , где  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  – внутренняя сфера,  $4K^+$  – внешняя сфера, комплексный ион заключен в квадратные скобки. Он, в свою очередь, состоит из комплексообразователя (центрального иона и лигандов),  $Fe^{2+}$  – комплексный ион, комплексообразователь.

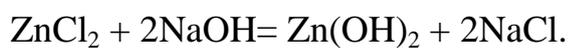
Координационное число – число лигандов (координируемых вокруг центрального иона). Заряд комплексного иона равен сумме зарядов комплексообразователя и лигандов  $-4$ .

Заряд внешней сферы равен заряду внутренней сферы:  $4K^+$  – заряд внешней сферы  $+4$ , заряд внутренней сферы  $-4$ .

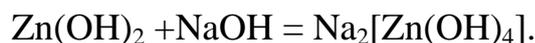
Комплексные соединения образуются при сочетании электронейтральных (насыщенных с точки зрения классического понятия «валентность»), простых и сложных веществ:



Комплексные соединения в большинстве случаев образуются в две стадии:



При избытке щелочи



Следует считать, что комплексообразование происходит во всех случаях, когда из менее сложных систем образуются более сложные системы.

Теория валентных связей объясняет строение комплекса возникновением донорно-акцепторной связи между комплексообразователем и лигандами.

Каждая из четырех молекул аммиака дает по неподеленной паре электронов, которые занимают четыре гибридные  $sp^3$  – орбитали цинка (+2). Комплекс имеет тетраэдрическое строение.

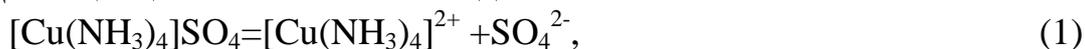
Теория валентных связей объясняет строение комплекса хрома, железа и никеля в нормальном и возбужденном состояниях.

Возбужденное состояние атома возможно не только за счет распаривания, но и за счет спаривания электронов. После спаривания 3d – электронов внутри каждого из этих атомов у хрома имеются шесть (два 3d, одна 4s и три 4p), у железа пять (одна 3d, одна 4s и три 4p) и у никеля – четыре (одна 4s и три 4p) свободных вакансий, значит, хром может быть акцептором шести, железо – пяти, никель – четырех электронных пар:  $\text{Cr(CO)}_6$  -октаэдр  $d^2sp^2$  – гибридизация,

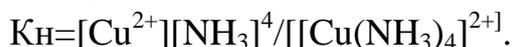
$\text{Fe(CO)}_5$  – тригональная бипирамида  $dsp^3$  – гибридизация,

$\text{Ni(CO)}_4$ -тетраэдр  $sp^3$  –гибридизация.

Диссоциация комплексных соединений



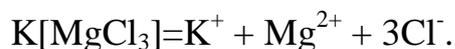
Равновесие (2) характеризуется константой распада или нестойкости комплексного иона\*.



Чем выше константа нестойкости, тем более устойчив данный комплексный ион.

Константа нестойкости, как и любая константа равновесия, зависит от природы веществ и от температуры и не зависит от концентрации.

Двойные соли – комплексные соединения с очень большой константой нестойкости, т. е. нацело разлагаются на ионы:



В настоящее время общепринята рациональная номенклатура, основанная на рекомендациях Международного союза по чистой и прикладной химии. При составлении названия комплексного соединения надо пользоваться следующими правилами:

1. Первым в именительном падеже называют анион, а потом в родительном – катион, независимо от того, который из них является комплексным.

2. При составлении названия комплексного соединения сначала перечисляют в порядке увеличения их сложности лиганды – анионы, затем лиганды – молекулы и, наконец, лиганды-катионы, а затем указывают центральный атом. Если центральный атом входит в состав комплексного катиона, то используется

русское название элемента, а в скобках римскими цифрами указывается степень окисления. Если же центральный атом входит в состав комплексного аниона, то употребляют латинское название этого элемента, перед ним римской цифрой обозначают степень окисления, а в конце прибавляют суффикс –ат.

3. К названию лигандов-анионов прибавляют окончание –о:

(Cl<sup>-</sup> - хлоро, CN<sup>-</sup> - циано). Названия нейтральных лигандов окончание –о не имеют (NH<sub>3</sub>-аммиак).

4. Число лигандов, присоединенных к комплексообразователю, указывают приставками: моно – (эта приставка обычно опускается), ди-, три-, тетра- и т. д.:

K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – гексациано II феррат калия;

Na[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] – тетранитроаммин-II кобальтат натрия.

Классификация комплексных соединений по электрическому заряду комплексного иона:

1. Катионные комплексные соединения. Ионы образуются в результате координации полярных молекул вокруг положительного иона – комплексообразователя. Комплексные соединения, в которых лигандами является молекула воды – аквасоединения, молекулы аммиака – аммиакаты. [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>) – нитрат гексаакваникеля (II).

2. Анионные комплексные ионы образуются в результате координации вокруг положительного иона-комплексообразователя отрицательных лигандов. К комплексным соединениям, содержащим комплексный анион, относятся гидроксоединения (лигандами являются OH<sup>-</sup>), ацидокомплексные соединения (лигандами – кислотные остатки), например:

Na<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] – дихлоротетрациано IV платинат натрия

3. Среди комплексных соединений есть и такие, которые содержат и комплексный катион и комплексный анион:

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Co(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub> – тетранитродиааммин-(III) кобальтат гексаамин кобальта (II).

Следует отметить, что между комплексными и простыми соединениями нет какой-либо строго установленной границы. Нередко одно и то же соединение или ион, например SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, относят то к числу комплексных, то простых.

Так, кристаллогидраты и двойные соли типа CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O или KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O можно считать отличающимися от типично комплексных соединений, но с таким же основанием их можно считать комплексными солями, отличающимися лишь тем, что константа нестойкости образуемых ими комплексных ионов весьма высока.

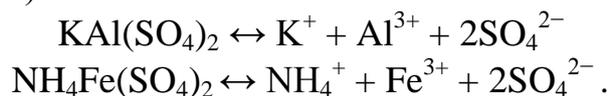
Прочность комплексных ионов характеризуется величиной константы нестойкости K<sub>нест</sub>, которая в свою очередь есть не что иное, как константа равновесия процесса диссоциации комплексного иона на ион-комплексообразователь и лиганды.

Константа нестойкости равна произведению равновесных концентраций иона-комплексобразователя и лигандов, деленному на концентрацию комплексного иона.

$$K_{\text{нест}} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6 / [[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}] = 1 \cdot 10^{-37}.$$

Константа нестойкости, как любая константа равновесия, зависит от природы вещества, от температуры и не зависит от концентрации.

Двойные соли – комплексные соединения с очень большой константой нестойкости. Двойные соли распадаются в одну ступень на катионы обоих металлов (или катион аммония) и анионы кислотного остатка:



#### **Алгоритм проведения эксперимента:**

##### **Опыт № 1. Анионные комплексы. Тетрайодовисмутат (III) калия.**

В пробирку к одной капле раствора нитрата висмута (III)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  прибавлять по каплям раствор иодида калия  $\text{KI}$  до выпадения темно-бурого осадка йодида висмута (III)  $\text{BiI}_3$ . Растворить этот осадок в избытке раствора иодида калия.

##### **Опыт № 2. Катионные комплексы. Комплексное основание никеля.**

Получить осадок гидроксида никеля (II), внося в пробирку 4 капли раствора сульфата никеля (II)  $\text{NiSO}_4$  и такой же объём раствора щелочи  $\text{NaOH}$ . К осадку добавить 6 капель 25%-ного раствора аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Сравнить окраску ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе сульфата никеля (II) с окраской полученного раствора

##### **Опыт № 3. Комплексные соединения в реакциях обмена.**

Взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с сульфатом меди (II). В пробирку с 5 каплями раствора сульфата меди  $\text{CuSO}_4$  добавить такой же объём комплексной соли  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Отметить цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата (II) меди (II). Написать уравнение реакции.

##### **Опыт № 4. Комплексные соединения в окислительно-восстановительных реакциях. Окисление гексацианоферрата (II) калия.**

В пробирку внести 5 капель раствора перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ , подкислить 2н серной кислотой и добавить по каплям раствор гексацианоферрата (II) калия. Наблюдать обесцвечивание раствора вследствие восстановления перманганат – иона в ион двухвалентного марганца.

##### **Опыт № 5. Двойные соли.**

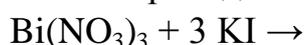
В трех пробирках приготовить раствор двойной соли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (соль Мора), внося в каждую пробирку по несколько кристалликов соли и по 4 капли дистиллированной воды. Затем в 1-ю пробирку к раствору соли Мора добавить 2 капли 0,5 н раствора сульфида аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , во 2-ю пробирку 2 капли 0,5 н раствора хлорида бария  $\text{BaCl}_2$ . Отметить цвет осадков и написать ионные уравнения реакций их образования. На присут-

ствие, каких ионов в растворе двойной соли указывают эти реакции? В 3-ю пробирку добавить 3 капли 2 н раствора едкого натра NaOH и подогреть на водяной бане. Подержать над пробиркой полоску универсальной индикаторной бумаги, предварительно смоченную дистиллированной водой. По изменению окраски индикаторной бумаги и по запаху, определить какой газ выделяется из пробирки. На присутствие, каких ионов в растворе двойной соли указывают эта реакция.

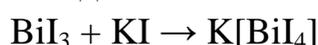
**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт № 1:** Каков цвет полученного раствора? Уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах с названием комплексных соединений согласно IUPAC. Записать выражение константы нестойкости полученного комплексного иона.

Получение тетраиодовисмутата(III) калия.



Ионной вид:



Ионный вид:



**Опыт № 2:** Назовите соединения. Запишите уравнения в ионном виде. Приведите выражение общей константы нестойкости ( $K_{\text{нест}}$ ) комплексных ионов. Отметьте свои наблюдения.

Получение сульфата гексаамминникеля(II)



Ионное уравнение:



Ионное уравнение:



**Опыт № 3.** Отметить цвет образовавшегося осадка гексацианоферрата меди. Написать молекулярное и ионное уравнение реакций.

**Опыт № 4.** Написать уравнения окислительно-восстановительной реакции, указать окислитель и восстановитель, отметить цвет образовавшегося раствора.

**Опыт № 5.** Написать ионные уравнения реакции. На присутствие каких ионов в растворе двойной соли указывает эта реакция? Учитывая результаты опыта, написать уравнение электролитической диссоциации соли Мора. Проверить действие раствора сульфида аммония обнаруживаются ли ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Наблюдается ли выпадение черного осадка  $\text{FeS}$ ?

### **Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

Из таблицы «Константы нестойкости некоторых комплексных ионов» (приложение 2) дайте сравнительную характеристику двойных солей и комплексных соединений.

**Вывод:** В данной лабораторной работе рассмотрены методы получения комплексных соединений и их свойствами. Различные комплексные соединения обладают характерными свойствами: придают особый цвет растворам, выпадают в осадок, либо растворяются. Свойства комплексных соединений зависят от качественного и количественного состава внутренней и внешней сферы.

### **Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

К работе необходимо приступать только после разрешения преподавателя. Эксперимент следует проводить на рабочем месте, строго выполняя алгоритм эксперимента в чистой посуде, не загромождать свое рабочее место письменными принадлежностями. Опыты с концентрированными растворами следует выполнять в вытяжном шкафу. Студентам необходимо помнить о токсичности многих солей (особенно солей «тяжелых» металлов – меди, цинка, кадмия, ртути, свинца, олова). При попадании на руки растворов солей и в конце работы необходимо тщательно вымыть руки.

### **Задания для самостоятельной работы:**

1. Дать название следующим комплексным соединениям:  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .
2. Написать константу нестойкости для комплексного иона. Как связана константа нестойкости с прочностью комплекса  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ?
3. Чему равно координационное число в комплексных соединениях  $([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}, \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ , что оно означает?
4. Какие комплексные соединения называются аммиакаты, приведите примеры.

**Учебная литература:** [1, с. 599–620]; [3, с. 214–237].

## **Лабораторная работа № 4**

### **Определение теплового эффекта ( $\Delta H$ ) растворения соли**

**Цель лабораторной работы:** закрепление теоретического материала по теме «Термохимия», что позволит сформировать экспериментальные умения у студентов в процессе определения теплового эффекта калориметрическим методом, развить навыки экспериментального и теоретического подтверждения экзо-, или эндотермических реакций, умения делать выводы по проделанной работе, умения оценивать погрешность эксперимента.

### **План проведения занятия:**

– организационная часть;

– теоретическая часть (экзо- и эндо-термические реакции, тепловой эффект химических реакций, характеристические функции, закон Гесса, следствие из закона, количественные расчеты характеристических функций);

– экспериментальная часть;

– обсуждение экспериментальных данных;

– тематическое тестирование по теме;

– итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** калориметрическая установка, хлорид аммония (1 г), аналитические весы, мерный цилиндр (25 мл), термометр.

**Теоретическое введение:**

К важнейшим функциям, характеризующим химические системы, относятся внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$  и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал  $G$ ).

Если химическая реакция протекает при постоянном объеме ( $\Delta V = 0$ , изохорный процесс), то работа расширения системы ( $A = P\Delta V$ ) равна нулю.

Химическая реакция чаще всего осуществляется при постоянном давлении ( $\Delta P = 0$ , изобарный процесс). В подобном случае для характеристики процесса удобнее пользоваться не внутренней энергией  $U$ , а энтальпией  $H$ , которая определяется соотношением:  $H = U + P\Delta V$ .

Энтальпия имеет ту же размерность, что и внутренняя энергия, и поэтому обычно выражается в Дж или кДж. При постоянном давлении:  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ .

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими, с поглощением – эндотермическими.

Иногда тепловой эффект химической реакции выражают количеством выделившейся или поглощенной теплоты и обозначают буквой  $Q$ . Для экзотермических реакций  $Q > 0$ , а для эндотермических –  $Q < 0$ .

Если реакция экзотермическая –  $\Delta H < 0$ ;  $Q > 0$ ,

Если реакция эндотермическая –  $\Delta H > 0$ ;  $Q < 0$

Отсюда вытекает связь между  $Q$  и  $\Delta H$ :  $+Q = -\Delta H$ .

Химические уравнения, в которых указаны изменения энтальпии, называются термохимическими уравнениями.

Основным законом термохимии является **закон Г. И. Гесса**, согласно которому изменение энтальпии (тепловой эффект) химической реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы, не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Первым следствием из закона Гесса является соотношение:

$$\Delta H = \sum_i n_i \Delta H_{\text{обр}\cdot i} (\text{продуктов}) - \sum_g n_g \Delta H_{\text{обр}\cdot g} (\text{исх.в} - \text{в})$$

где  $\Delta H$  – энтальпия химической реакции.

Первый член в правой части уравнения – сумма энтальпий образования продуктов реакции, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. Второй член – аналогичная сумма для исходных веществ.

**Алгоритм проведения эксперимента:**

Простейший калориметр (рисунок 2) состоит из 2-х сосудов: наружного (4) и внутреннего калориметрического (3). Во избежание потерь теплоты через стенки калориметрического сосуда он помещается на подставку из пенопласта (материал с малой теплопроводностью). Калориметр закрывается крышкой (5) с тремя отверстиями: для воронки (2), мешалки (6) и термометра (7).

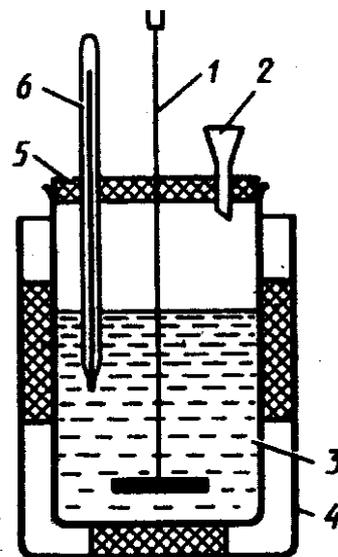


Рисунок 2 - Калориметрическая установка

Определение теплового эффекта растворения безводной соли (хлорида аммония) проводят в упрощенном калориметре: два сосуда, помещенные один в другой. Внутренний сосуд закрывается пробкой с термометром. Воздушная прослойка между двумя сосудами лишь в некоторой степени обеспечивает теплоизоляцию внутреннего сосуда от окружающей среды.

Во внутренний сосуд налейте дистиллированную воду ( $V_{H_2O} = 25$  мл), отмеренную цилиндром. Опустив в воду термометр (не касаясь стенок и дна сосуда), измерьте температуру воды ( $t_{нач.}$ ) в калориметре с точностью до  $0,1$  °С. Взвесьте на технохимических весах 1 г хлорида аммония и быстро высыпав во внутренний сосуд калориметра, перемешайте до полного растворения соли и запишите показания термометра. Отметьте резкое понижение температуры. Далее следите за плавным повышением температуры в растворе хлорида аммония. Результаты измерений температуры занесите в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты измерения температуры

Время от начала опыта, мин	0	1	2	3	4	5	6
Температура, °С							

**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

По результатам опыта рассчитайте изменение энтальпии  $\Delta H$  (тепловой эффект) растворения хлорида аммония. Постройте график зависимости температуры от времени, отложив на оси ординат температуру, а на оси абсцисс – время (мин.)

Постройте график изменения температуры по времени, отложив на оси ординат температуру, а на оси абсцисс время (мин). По графику определите ко-

нечную температуру ( $t_{\text{кон.}}$ ). Затем вычислите энтальпию растворения хлорида аммония в воде по формуле:

$$\Delta H_{\text{NH}_4\text{Cl}} (\text{ЭКСПЕР}) = - (m_{\text{СОЛИ}} + m_{\text{ВОДЫ}}) \cdot \Delta t \cdot 4,184 \cdot M_{\text{СОЛИ}} / 1000 \cdot m_{\text{СОЛИ}} \text{ [кДж/моль]},$$

$$\Delta t = t_{\text{кон.}} - t_{\text{нач.}}, \text{ } ^\circ \text{C}$$

$m_{\text{СОЛИ}}$  – масса соли, г

$m_{\text{ВОДЫ}}$  – масса воды, г

$M_{\text{СОЛИ}}$  – молекулярная масса соли, г/моль

4,184 – удельная теплоемкость раствора, равная теплоемкости воды, кДж/кг·К

1000 – переводной коэффициент, Дж в кДж.

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

$$\Delta H_{\text{NH}_4\text{Cl}} (\text{ТЕОР}) = 16,5 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитайте погрешности опыта: абсолютную и относительную ошибки по формулам:

$$\text{Абсолютная ошибка } \Delta = H_{\text{ТЕОР}} - H_{\text{ЭКСПЕР}} \text{ [кДж/моль]},$$

$$\text{Относительная ошибка } \Delta\% = (\text{абсолютная ошибка} / H_{\text{ТЕОР}}) \cdot 100.$$

**Вывод:** Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются экзотермическими, с поглощением – эндотермическими. Иногда тепловой эффект химической реакции выражают количеством выделившейся или поглощенной теплоты и обозначают буквой  $Q$ . Для экзотермических реакций  $Q > 0$ , а для эндотермических –  $Q < 0$ .

Если реакция экзотермическая –  $\Delta H < 0$ ;  $Q > 0$ ,

Если реакция эндотермическая –  $\Delta H > 0$ ;  $Q < 0$ .

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, понять цель исследования. К работе необходимо приступать только после разрешения преподавателя. При проведении эксперимента необходимо осторожно перемешивать соль во внутреннем стеклянном цилиндре калориметра, данная работа проводится с ртутным термометром, который требует осторожного обращения.

**Задания для самостоятельной работы:**

1. Сформулируйте закон Гесса, следствие из закона Гесса.
2. Дайте определение экзо- и эндотермических реакций?
3. Какой знак имеют значения энтальпий экзо- и эндотермических реакций?
4. Экспериментально установлено, что при взаимодействии 2,3 г натрия с водой выделяется 14,0 кДж теплоты. Вычислите энтальпию реакции.

**Учебная литература:** [1, с. 169–173]; [2, с. 175–208]; [3, с. 40–58].

## Лабораторная работа № 5

### Изучение влияния кинетических параметров на скорость химических реакций. Изучение направления смещения химического равновесия

**Цель лабораторной работы:** проверка, корректировка и углубление знаний студентов по теме «Кинетика» через эксперимент и решение задач. Формирование навыков выполнения эксперимента, умения объяснять результаты эксперимента, умения анализировать. Воспитание самостоятельности, организованности, формирование умения работать в группе, развитие творческих способностей, логического мышления, внимания, памяти.

#### План проведения занятия:

- организационная часть;
- теоретическая часть (скорость гомогенной, гетерогенной реакций, закон действия масс, принцип Ле Шателье, факторы, которые оказывают влияние на скорость хим. реакций);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** секундомер, штатив с пробирками, сульфит натрия, тиосульфат натрия (1н., 0,5н), серная кислота (2н), хлорид железа (III) (0,0025н, 0,5н), роданид калия (0,0025н, насыщ.), хлорид калия, перманганат калия (1н), щавелевая кислота (1н), сульфат марганца (кристаллический).

#### Теоретическое введение:

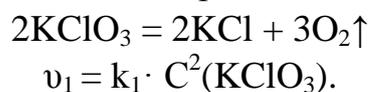
**Химическая кинетика** – раздел физической химии, изучающий вопросы о скоростях и механизмах химических реакций.

**Скорость химической реакции** определяется изменением концентрации реагирующих веществ за единицу времени в единице реакционного пространства.

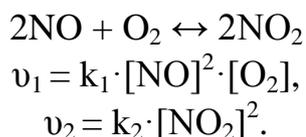
Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления и присутствия катализатора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражается основным законом химической кинетики – **законом действия масс**. При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов.

Химические реакции, в которых исходные вещества целиком превращаются в продукты реакции, называются необратимыми:



Значительно чаще происходят реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях – прямом и обратном:



Состояние обратимой реакции, при котором скорости прямой и обратной реакций равны между собой, называется **химическим равновесием**.

При химическом равновесии  $v_1 = v_2$ , откуда:

$$K_C = k_1 / k_2 = [\text{NO}_2]^2 / [\text{NO}]^2 [\text{O}_2],$$

где  $K_C$  – константа химического равновесия (величина табличная), выраженная через равновесные молярные концентрации реагирующих веществ;  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скоростей прямой и обратной химических реакций;  $[\text{NO}_2]$ ,  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{O}_2]$  – равновесные молярные концентрации реагирующих веществ.

Для обратимой химической реакции отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ есть величина постоянная при постоянной температуре, и называется **константой химического равновесия**. Она зависит от температуры, природы реагирующих веществ, и не зависит от концентраций реагирующих веществ.

**Алгоритм проведения эксперимента:**

**Опыт № 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции в гомогенной системе.**

Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



Предварительно проделайте качественную реакцию, для чего в пробирку № 1 внесите 10 капель раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и 1 каплю 2 н раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Наблюдайте появление слабой опалесценции (сине-фиолетовое свечение) и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

В трех сухих пробирках приготовьте растворы тиосульфата натрия различных концентраций. Для чего: во **2-ю** пробирку внесите 5 капель 1 н раствора тиосульфата натрия и 10 капель дистиллированной воды, во **3-ю** – 10 капель тиосульфата натрия и 5 капель воды, в **4-ю** – 15 капель тиосульфата натрия. Растворы во второй и третьей пробирках тщательно перемешайте. Таким образом, относительная концентрация  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (в моль) будет в пробирке № 2 – 1С, в пробирке № 3 – 2С, в пробирке № 4 – 3С.

Включите секундомер, затем в пробирку № 2 внесите одну каплю 2 н раствора серной кислоты, тщательно перемешайте. По секундомеру измерьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции (сине-фиолетовое свечение). Также последовательно внесите по одной капле раствора серной кислоты в пробирки № 3 и № 4 и измерьте время от мо-

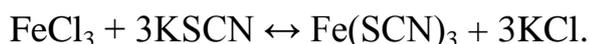
мента добавления  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до появления в растворе заметной опалесценции. Данные опыта занесите в таблицу 4:

Таблица 4 – Данные опыта № 1

№ пробирки	Число капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель $\text{H}_2\text{O}$	Число капель $\text{H}_2\text{SO}_4$	Концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время $\tau$ , сек	Скорость Реакции $1/\tau$
1	10	0	1	Качественная реакция		
2	5	10	1	1С		
3	10	5	1	2С		
4	15	0	1	3С		

### Опыт № 2. Смещение химического равновесия обратимых реакций.

В четыре конические пробирки внесите по 5 капель 0,0025 н раствора хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$  и по 5 капель 0,0025 н раствора тиоцианата (роданида) калия  $\text{KSCN}$ . Растворы тщательно перемешайте и поставьте в штатив. Напишите уравнение реакции:



Пробирку № 1 с полученным раствором (контроль) сохраните для сравнения с результатами опытов (пробирки № 2,3,4). В остальные пробирки добавьте следующие реактивы: в пробирку № 2 – 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), № 3 – 1 каплю насыщенного раствора тиоцианата калия, № 4 – 1 каплю насыщенного раствора хлорида калия  $\text{KCl}$ . Сравните интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски контрольного раствора.

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

В основе опыта лежит та же реакция, что и в опыте 1:



Налейте в стаканы на 1/2 высоты воду: в первый стакан – водопроводную, во второй – смесь водопроводной и горячей (температура должна быть на  $10^\circ\text{C}$  выше, чем в первом стакане), в третий – горячую (температура на  $10^\circ\text{C}$  выше, чем во втором стакане).

В три пробирки наберите по 10 капель 1 н раствора тиосульфата натрия и опустите по одной в стаканы.

Измерьте температуру в стаканах. Не вынимая пробирку с тиосульфатом, добавьте в нее 1 каплю 2 н серной кислоты и измерьте время по секундомеру от момента добавления кислоты до появления легкой опалесценции. Повторите опыты с раствором тиосульфата и серной кислотой при двух других температурах. Произведите отсчет времени реакции по секундомеру, как и в первом случае. Результаты наблюдений внесите в таблицу 5:

Таблица 5 – Влияние температуры на скорость реакции

№ наблюдения	Температура опыта, °С	Время течения реакции по секундомеру, τ (с)	Скорость реакции $v_{отн.} = 1/\tau$ , усл. ед.
1			
2			
3			

**Опыт № 4. Влияние катализатора на скорость химической реакции.**

Процесс протекает при комнатной температуре медленно. Ускоряют эту реакцию ионы марганца (II).

В две пробирки поместите несколько капель раствора перманганата калия  $KMnO_4$ , 1М раствора щавелевой  $H_2C_2O_4$  и серной кислоты  $H_2SO_4$ . В одну из них бросьте кристаллик сульфата марганца (II)  $MnSO_4$ . Через некоторое время отметьте изменение окраски растворов в пробирках. Сделайте вывод о роли  $MnSO_4$ . Напишите уравнение реакции.



**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт 1.** На основании экспериментальных данных заполните таблицы. Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации одного из реагирующих веществ. На оси абсцисс отложите в определенном масштабе относительные концентрации тиосульфата натрия, на оси ординат – соответствующие им скорости.

**Опыт 2.** Запишите свои наблюдения. Напишите кинетические уравнения для прямой и обратной реакций и выражение константы равновесия.

В **опыте 3** необходимо зафиксировать время появления опалесценции раствора при различных температурах, но одинаковых концентрациях реагирующих веществ.

В **опыте 4** показано влияние катализатора на скорость реакции на примере восстановления перманганата калия.

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

**Опыт 1.** Сформулируйте и напишите влияние концентрации на ход реакции (закон действия масс).

**Опыт 2.** Ответьте на следующие вопросы:

1. Какие вещества находятся в исследуемом растворе в состоянии равновесия?
2. Какое вещество придает раствору кроваво-красную окраску?
3. Как изменяется интенсивность окраски раствора, и в каком направлении смещается равновесие данной равновесной системы при добавлении избытка: а) хлорида железа (III); б) тиоцианата (роданида) калия; в) хлорида калия?

Сформулируйте и напишите вывод в соответствии с принципом Ле Шателье.

**Опыт 3.** Влияние различной температуры на скорость химической реакции. Правило Вант-Гоффа.

**Опыт 4.** Сравнение протекания реакции а присутствии катализатора, без катализатора.

**Вывод:** факторы, которые оказывают влияние на скорость химической реакции, влияние концентрации на сдвиг химического равновесия.

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, понять цель исследования. К работе следует приступать только после разрешения преподавателя. Необходимо помнить о токсичности многих солей (особенно солей «тяжелых» металлов – меди, цинка, кадмия, ртути, свинца, олова). При попадании на руки растворов солей и в конце работы необходимо тщательно вымыть руки. Эксперимент следует проводить в чистых пробирках, предварительно вымытых дистиллированной водой, не загромождать свое рабочее место письменными принадлежностями. Реактивы следует использовать по описанной методике.

**Задания для самостоятельной работы:**

1. Сформулируйте закон действующих масс и принцип Ле Шателье?
2. Дайте определение гомогенных и гетерогенных химических реакций?
3. Как повлияет катализатор на состояние равновесия обратимой реакции?

**Учебная литература:** [1, с. 174–204]; [2 с. 239–289]; [3, с. 17–27].

## Лабораторная работа № 6

### Приготовление и определение концентрации растворов

**Цель лабораторной работы:** приобрести навыки приготовления растворов различной концентрации из сухой соли и умения измерять плотность полученных растворов ареометром, умения использовать теоретические знания, полученные на лекции при решении практических задач; сравнивать экспериментальные знания с теоретическими величинами, анализировать, делать выводы.

**План проведения занятия:**

- организационная часть;
- теоретическая часть (растворы, способы выражения концентрации растворов, примеры решения задач с различной концентрацией);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;

– итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** аналитические весы, набор ареометров, мензурки (950, 25, 15, 10), колба коническая 50 мл, 100 мл, колба плоскодонная вместимостью 200–250 мл, воронки 30–40 мл, часовое стекло, стаканы 50–100 мл, хлорид натрия, едкий натр (кристаллические).

**Теоретическое введение:**

Растворы относятся к дисперсным системам. Системы, полученные в результате распределения одного вещества в виде мелких частиц в другом, называются дисперсными. Вещество, которое распределяется, называется дисперсной фазой, а вещество, в котором распределяется дисперсная фаза, называется дисперсионной средой или растворителем.

Дисперсные системы делятся на три группы: грубодисперсные (взвеси), коллоидные и истинные растворы. Истинными растворами называются однородные (однородные) системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Содержание растворенного вещества в растворе может быть выражено либо безразмерными единицами – долями или процентами, либо величинами размерными – концентрациями.

Ниже приведены наиболее часто употребляемые в химии способы выражения содержания растворенного вещества в растворе.

**Массовая доля (w)** – это процентное отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Выражается в процентах:

$$\omega = (m_{\text{В-ВА}} / m_{\text{Р-РА}}) \cdot 100 [\%], \text{ отсюда } m_{\text{В-ВА}} = \omega \cdot m_{\text{Р-РА}} / 100 [\text{Г}].$$

**Молярная доля** – это отношение количества растворенного вещества к сумме количества всех веществ, находящихся в растворе.

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2);$$

$$N_2 = n_2 / (n_1 + n_2), \text{ а } n_{\text{В-ВА}} = m_{\text{В-ВА}} / M_{\text{В-ВА}} [\text{МОЛЬ}]$$

где  $n_1$  – количество растворителя, моль;  $n_2$  – количество растворенного вещества, моль.

**Молярная концентрация или молярность ( $C_M$  или  $M$ )** – это отношение количества растворенного вещества к объёму раствора; выражается в моль/л:

$$C_M = n_{\text{В-ВА}} / V_{\text{Р-РА}}; C_M = m_{\text{В-ВА}} / M_{\text{В-ВА}} \cdot V_{\text{Р-РА}};$$

где  $V$  – объём раствора, л;  $V = m_{\text{Р-РА}} / \rho$ ;  $\rho$  – плотность раствора, г/мл.

**Моляльная концентрация или моляльность ( $C_m$  или  $m$ )** – это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя. Выражается в моль/кг:

$$C_m = n_{\text{В-ВА}} / m_{\text{Р-ЛЯ}}; C_m = m_{\text{В-ВА}} \cdot 1000 / M_{\text{В-ВА}} \cdot m_{\text{Р-ЛЯ}} (\text{H}_2\text{O}).$$

**Молярная концентрация эквивалентов или нормальность ( $C_N$  или  $N$ )** – это отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объёму раствора. Выражается в моль · экв /л или н.:

$$C_H = n_{Э\text{-}В\text{-}В\text{А}} / V_{P\text{-}P\text{А}} [\text{моль} \cdot \text{экв} / \text{л}]; C_H = m_{В\text{-}В\text{А}} / M_{\text{Экв.В-В\text{А}}} \cdot V [\text{н}].$$

**Титр** (массовая концентрация) – масса в граммах растворенного вещества содержащегося в 1 мл раствора; выражается в г /мл:

$$T = m_{В\text{-}В\text{А}} / V_{P\text{-}P\text{А}}; T = C_H \cdot M_{\text{Экв.}} / 1000 [\text{г/мл}]; T = C_M \cdot M / 1000 [\text{г/мл}].$$

Для приготовления растворов определенной концентрации, для точного измерения объемов применяют мерную посуду: мерные колбы, пипетки и бюретки.

Мерные колбы – тонкостенные плоскодонные сосуды с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая (кольцевая) метка. На каждой колбе имеется клеймо, на котором указана емкость и температура, при которой колба откалибрована. Колба должна плотно закрываться пробкой (рисунок 3).

Пипетки используют для отбора определенного объема раствора.

Пипетки Мора представляют собой стеклянные трубки с расширением посередине. Нижний конец оттянут в капилляр, а на верхний нанесена кольцевая метка, по которой устанавливают точный объем. На пипетке указан номинальный объём и температура, при которой проводили калибровку мерной пипетки (нанесение кольцевой метки). Широко применяют также градуированные пипетки различной вместимости, на наружной стенке которых нанесены деления (градуировка). Для заполнения пипетки нижний конец ее опускают в жидкость и втягивают последнюю при помощи груши или специального приспособления. Жидкость набирают так, чтобы она поднялась на 1–2 см выше метки, затем быстро закрывают верхнее отверстие, указательным пальцем правой руки, придерживая в то же время пипетку большим и средним пальцами. Затем ослабляют нажим указательного пальца, в результате чего жидкость будет медленно вытекать из пипетки. В тот момент, когда нижний край мениска (уровень) жидкости окажется на одном уровне с меткой, палец снова прижимают. Введя пипетку в сосуд, убирают указательный палец и дают жидкости стечь по стенке сосуда. После того, как жидкость вытечет полностью, пипетку еще 5 сек, прислонив капилляр к стенке сосуда, слегка поворачивают вокруг оси. Нельзя выдувать раствор из пипетки, так как при этом нарушается точность измерения объема.

Бюретки применяют для измерения точных объемов при титровании и т. д.

Объемные бюретки – это стеклянные трубки с несколько оттянутым нижним концом или снабженным краном. На наружной стенке по всей длине бюретки нанесена градуировка, цена большого деления равна 1 мл или 1 см<sup>3</sup>, а цена самого маленького деления – 0,1мл. К оттянутому концу бескрановой пипетки с помощью резиновой трубки, в которую закладывают стеклянную бусинку, присоединяют пипетку. Бюретку заполняют жидкостью через воронку. Затем открывают кран или зажим, чтобы заполнить раствором пипетку. При этом уровень жидкости в бюретке устанавливают несколько выше нулевого де-

ления шкалы бюретки, и осторожно приоткрывая зажим, устанавливают уровень жидкости (нижний край мениска) на нулевое деление. Каждое титрование следует начинать только после установления уровня раствора в бюретке на нулевое деление (на нуле).

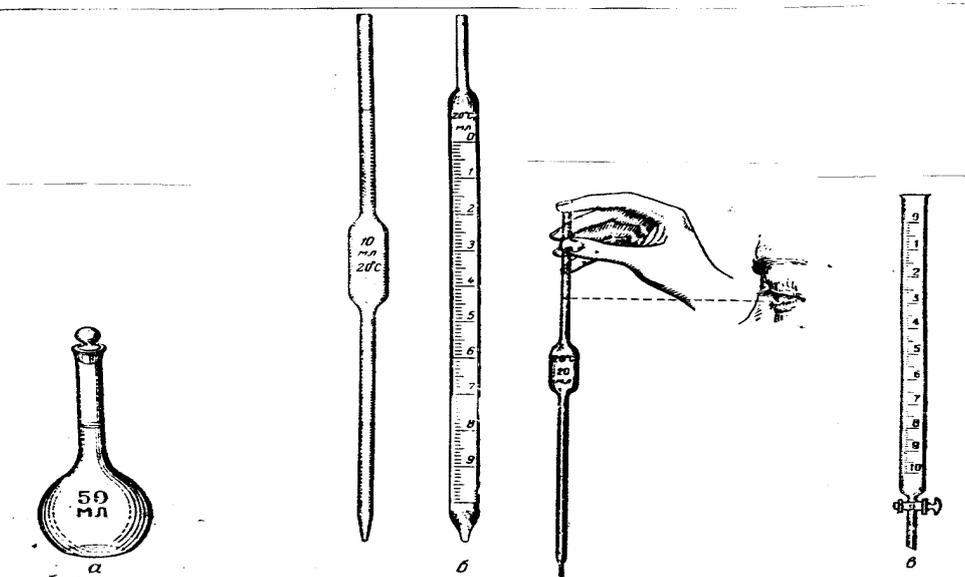


Рисунок 3 – Мерная посуда:  
а – мерная колба; б – пипетки; в – бюретка

Для менее точного измерения объемов жидкости используют цилиндры и мензурки (рисунок 4).

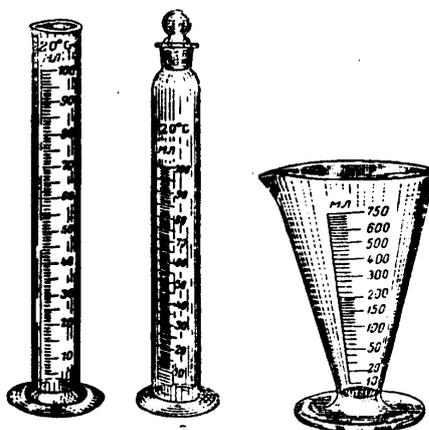


Рисунок 4 – Мерные цилиндры и мензурка

### Алгоритм проведения эксперимента:

#### Опыт № 1. Приготовление раствора хлорида натрия.

Получите задание у преподавателя: приготовить раствор хлорида натрия заданной концентрации: необходимо рассчитать массу соли ( $m_{\text{В-ВА}}$ ) и массу воды ( $m_{\text{р-ля}}$ ) для приготовления данной массы раствора хлорида натрия NaCl с за-

данной массовой долей вещества, определить с помощью ареометра плотность раствора хлорида натрия и массовую долю в нем растворенного вещества, плотность воды равна 1 г/мл, то по абсолютной величине масса и объем воды равны.

### Опыт № 2. Измерение плотности раствора.

Принцип действия ареометра основан на применении закона Архимеда. Согласно закону, сила тяжести, приводящая к погружению ареометра в раствор, уравнивается выталкивающей силой равной массе раствора вытесненного ареометром. Ареометр (рисунок 5) представляет собой стеклянную трубку, расширенная (нижняя) часть которой заполнена балластом – чистой и сухой металлической дробью, залитой слоем смолы с температурой плавления не ниже 80 °С. На узкую (верхнюю) часть нанесена шкала, отградуированная в единицах плотности. Отсчет плотности с помощью ареометра проводят по показанию шкалы, которое находится на одном уровне с нижним краем вогнутой поверхности (мениска). Значение плотности исследуемых растворов с точностью до 0,001 г/мл или г/см<sup>3</sup> необходимо занести в лабораторный журнал.

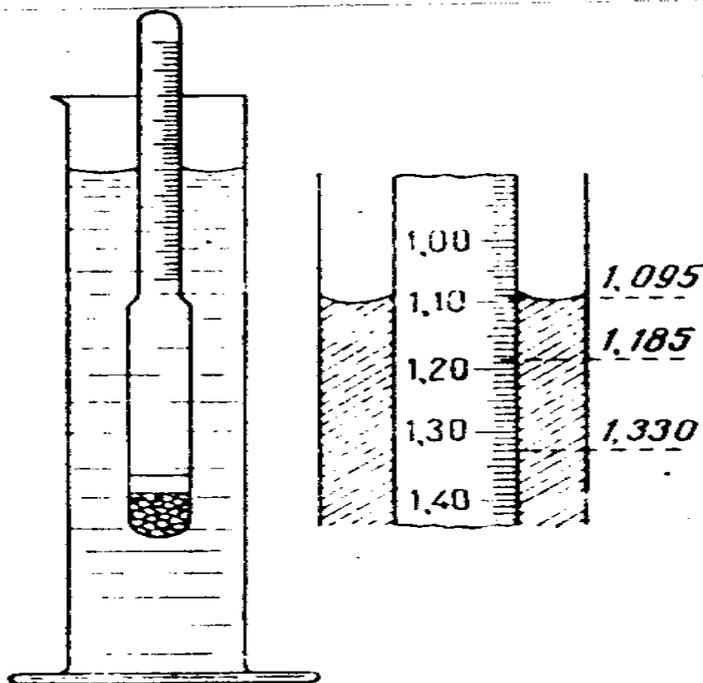


Рисунок 5 – Ареометр и отсчет по его шкале

Плотность водных растворов хлорида натрия приведена в таблице 6.

Таблица 6 – Плотность и процентное содержание растворов хлорида натрия

Концентрация, %	Плотность * 10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup> , при температуре		Концентрация, %	Плотность * 10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup> , при температуре	
	10 °С	20 °С		10 °С	20 °С
1	1,0071	1,0053	14	1,1049	1,1008
2	1,0144	1,0125	15	1,1127	1,1065
3	1,0218	1,0196	16	1,1206	1,1162
4	1,0292	1,0268	17	1,1285	1,1241
5	1,0366	1,0340	18	1,1364	1,1319
6	1,0441	1,0413	19	1,1445	1,1398
7	1,0516	1,0486	20	1,1525	1,1478
8	1,0591	1,0559	21	1,1607	1,1559
9	1,0666	1,0633	22	1,1689	1,1639
10	1,0742	1,0707	23	1,1772	1,1722
11	1,0819	1,0782	24	1,1856	1,1804
12	1,0895	1,0857	25	1,1940	1,1888
13	1,0972	1,0933	26	1,2025	1,1972

### Алгоритм обработки экспериментальных данных

Используя теоретическую плотность необходимо сделать расчет молярной, моляльной, нормальной концентрации и титра.

### Сравнительный анализ результатов эксперимента:

Абсолютной погрешностью  $\Delta$  называется абсолютная величина разности между табличным значением плотности –  $x$  и его значением, которое измерено ареометром –  $a$ :

$$\Delta = |x - a|.$$

Определение относительной  $\varepsilon$  погрешности: отношение абсолютной погрешности к табличному значению плотности:

$$\varepsilon = \Delta / x.$$

**Вывод:** в данной работе научились ареометром определять плотность приготовленного раствора, а также продолжили развивать навыки математической обработки экспериментах данных, при расчете различных концентраций.

### Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:

Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, понять цель исследования. К работе необходимо приступать только после разрешения преподавателя. Работать необходимо аккуратно, правильно осуществлять взвешивание на аналитических весах, ареометр необходимо погружать в раствор осторожно, по стеночке цилиндра.

### **Задания для самостоятельной работы:**

1. Что такое раствор? Приведите примеры жидкого, газообразного и твердого раствора.
2. Как измеряют плотность раствора?
3. Какие способы выражения концентрации растворов Вы знаете?
4. Вычислите титр, нормальность и молярность растворов серной кислоты следующих концентраций: а) 34 %; б) 70 %; в) 96 %.
5. На титрование 10 мл 0,122 н раствора каустика пошло 12,2 мл раствора соляной кислоты. Определите нормальную концентрацию кислоты.

**Учебная литература:** [1, с. 217–233]; [2, с. 417–428]; [3, с. 64–70].

### **Лабораторная работа № 7**

#### **Проведение необратимых и обратимых ионообменных реакций в водных растворах. Изучение влияния условий взаимодействия на состояние равновесия в ионообменных реакциях**

**Цель лабораторной работы:** приобрести навыки составления молекулярных и ионных уравнений в растворах электролитов, умения определять направление смещения химического равновесия, умения распознавать реакции нейтрализации.

#### **План проведения занятия:**

- организационная часть;
- теоретическая часть (электролиты сильные и слабые, электролитическая диссоциация, определения и количественные характеристики слабых электролитов, влияние одноименных ионов на сдвиг химического равновесия);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** штатив с пробирками, набор индикаторов, соляная кислота (2н, 0,1н, 0,5н), уксусная кислота (2н, 0,1н), раствор аммиака (0,1н), силиката натрия (0,5н), хлорида аммония (0,5н), карбонат натрия (2н), сульфид аммония (2н), кристаллические ацетат натрия, хлорид аммония, хлорид, хлорид магния (0,5н), нитрат алюминия (0,5н), силикат натрия (0,5н), сульфат никеля (0,5н), сульфат цинка (0,5н).

#### **Теоретическое введение:**

По способности проводить электрический ток в водном растворе или расплаве вещества делятся на электролиты и не электролиты. Электролитами называют вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток.

Процесс распада молекул электролитов на ионы в растворе или расплаве называется **электролитической диссоциацией**.

Ионы – это атомы или группы атомов, несущие положительный или отрицательный заряд.

Диссоциация процесс обратимый и равновесный. Это значит, что одновременно идут два противоположных процесса: распад молекул на ионы – диссоциация и объединение ионов в молекулы – ассоциация. В растворе сильных электролитов преобладает процесс диссоциации и равновесие сильно смещено вправо, а в растворе слабых электролитов равновесие смещено влево, так как преобладает процесс ассоциации:



В водных растворах одни электролиты полностью распадаются на ионы, другие – частично, т. е. часть молекул электролита остается в растворе в недиссоциированном виде.

Число ( $\alpha$ ), показывающее, какая часть молекул растворенного вещества распалась на ионы, называется степенью электролитической диссоциации.

$$A = (n/N) \cdot 100 [\%],$$

где  $n$  – число молекул электролита, распавшихся на ионы;  $N$  – общее число молекул электролита в растворе.

В зависимости от значения степени диссоциации электролиты делятся на сильные, слабые и электролиты средней силы.

Сильные электролиты – это электролиты, степень диссоциации которых в 0,1 М водном растворе больше 30 %.

Слабые электролиты – это электролиты, степень диссоциации которых в 0,1 М водном растворе меньше 3 %.

Электролиты, степень диссоциации которых лежит в пределах 3–30 % являются электролитами средней силы.

Для характеристики слабых электролитов применяют величину, называемую константой диссоциации.

В растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, например:



Применив закон действия масс для этого химического равновесия, получим:

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

Константу равновесия ( $K$ ) в этом случае называют константой диссоциации. Константа диссоциации характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем больше значение константы диссоциации, тем сильнее электролит, тем легче электролит распадается на ионы, и тем больше ионов в его растворе.

Закон разбавления Оствальда осуществляет связь между степенью и константой диссоциации:

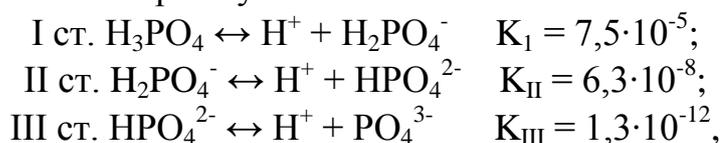
$$K = \alpha^2 C_M / (1 - \alpha),$$

где  $C_M$  – молярная концентрация электролита, моль/л.

Если степень диссоциации значительно меньше единицы, то при приближенных вычислениях можно принять, что  $1 - \alpha \sim 1$ . Тогда выражение закона разбавления упрощается:

$$K = \alpha^2 C_M, \text{ откуда } \alpha = \sqrt{K/C_M}.$$

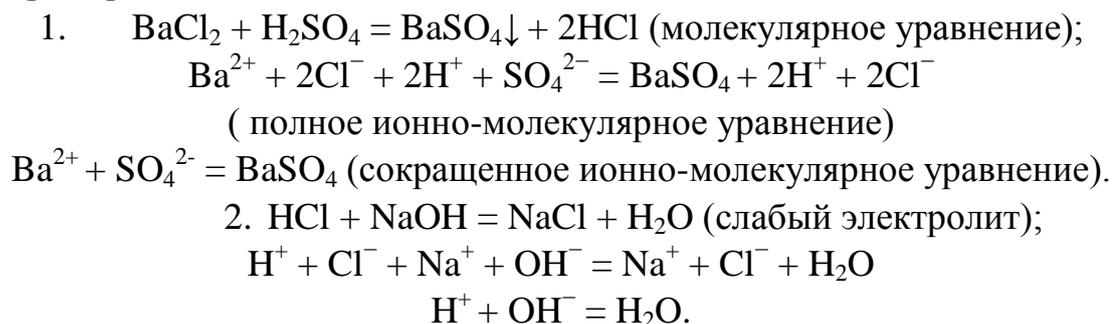
В растворах многоосновных кислот, а также оснований, содержащих несколько гидроксильных групп, устанавливаются ступенчатые равновесия, отвечающие последовательным стадиям диссоциации. Так, диссоциация ортофосфорной кислоты протекает в три ступени:



каждая из которых отвечает определенному значению константы диссоциации. Поскольку  $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ , то в наибольшей степени протекает диссоциация по первой ступени, а при переходе к каждой последующей ступени степень диссоциации резко уменьшается. Это объясняется тем, что энергия, которая необходима для отрыва иона  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  от нейтральной молекулы кислоты или основания, минимальна. При диссоциации по следующей ступени энергия увеличивается, так как отрыв ионов происходит от противоположно заряженных частиц.

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменение заряда ионов, называются ионообменными реакциями. Обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов, приводящего к образованию малорастворимых или летучих веществ, молекул слабых электролитов. Сущность протекающих процессов наиболее полно выражается при записи их в форме ионно-молекулярных уравнений. В таких уравнениях сильные электролиты записываются в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые вещества и соединения в газообразном состоянии записываются в молекулярной форме.

Например,



### **Алгоритм проведения эксперимента:**

#### **Опыт № 1. Смещение равновесия диссоциации слабых электролитов.**

##### **А) Влияние соли слабой кислоты на диссоциацию этой кислоты.**

В две пробирки внесите по 5 капель раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и по одной капле индикатора метилового оранжевого. Одну пробирку с уксусной кислотой оставьте в качестве контроля, а в другую внесите микрошпатель ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

##### **Б) Влияние соли слабого основания на диссоциацию этого основания.**

В две пробирки внесите по 5 капель раствора аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и по одной капли фенолфталеина (индикатор). Одну пробирку с раствором аммиака оставьте в качестве контроля, а в другую внесите микрошпатель хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### **Опыт № 2. Направление обменных процессов в растворах электролитов.**

##### **А) Образование малорастворимых веществ.**

В три пробирки внесите по 5 капель следующих растворов: в первую хлорид железа (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) и едкий натрий  $\text{NaOH}$ , во вторую – силикат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и соляную кислоту ( $\text{HCl}$ ), в третью – серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и хлорид бария  $\text{BaCl}_2$ . Наблюдайте выпадение осадков соответственно гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , метакремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и сульфата бария  $\text{BaSO}_4$ .

##### **Б) Реакции нейтрализации.**

В две пробирки с 7 каплями раствора щелочи  $\text{NaOH}$  и 1 каплей индикатора фенолфталеина добавьте в первую – 7 капель соляной кислоты  $\text{HCl}(2\text{n})$ , во вторую – 7 капель уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}(2\text{n})$  до полного обесцвечивания раствора. В какой пробирке обесцвечивание наступает быстрее?

##### **В) Образование летучих продуктов реакции.**

В первую пробирку с раствором соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (6 капель) добавьте 5 капель серной кислоты. Наблюдайте выделение углекислого газа  $\text{CO}_2$ .

Во вторую пробирку с сульфидом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (6 капель) добавьте 5 капель соляной кислоты. Здесь ощущается запах сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### **Опыт № 3. Характер диссоциации гидроксидов.**

Поставьте в два ряда 10 пробирок. Затем в две пробирки № 1 внесите по 2 капли 0,5 н раствора хлорида магния  $\text{MgCl}_2$ , № 2 – нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , № 3 – силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , № 4 – сульфата никеля  $\text{NiSO}_4$ , № 5 – сульфата цинка  $\text{ZnSO}_4$ . В две пробирки № 1, 2, 4, 5 по каплям добавляйте 2 н раствор гидроксида натрия  $\text{NaOH}$  до выпадения осадков гидроксидов магния, алюминия, никеля и цинка. В две пробирки № 3 добавляйте до выпадения осадка гидроксида кремния (кремниевая кислота  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) 2 н раствор хлороводородной кислоты  $\text{HCl}$ . Напишите уравнения, протекающих реакций. Отметьте цвет выпавших осадков.

Определите химический характер гидроксидов. Для чего в левый ряд пробирок с осадками добавьте по 4 капли раствора гидроксида натрия, а в правый – по 4 капли раствора хлороводородной кислоты.

**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт 1.** Визуально опишите эксперимент. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций. В растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и образовавшимися в результате диссоциации ионами. Это динамическое равновесие можно сместить одним из следующих способов: 1) разбавление раствора способствует диссоциации, равновесие смещается в сторону образования дополнительного количества ионов; 2) увеличение концентрации одноименных ионов будет подавлять диссоциацию, равновесие сместится в сторону образования недиссоциированных молекул.

**Опыт 2.** Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций. Указать, какое из условий протекания реакций ионного обмена выполняется в каждом конкретном случае. Выписать константы диссоциации уксусной, соляной кислот и воды. Визуально опишите эксперимент.

**Опыт 3.** Запишите распределение электронов у элементов, определите степени окисления, запишите химические свойства гидроксидов в молекулярной и ионно-молекулярной форме. В каких случаях осадки растворились только в щелочи или только в кислоте, и какие осадки растворились как в щелочи так в кислоте? Напишите уравнения соответствующих реакций. При этом следует учесть, что при растворении амфотерных гидроксидов в водных растворах щелочей образуются гидроксокомплексы. Например, при растворении гидроксида цинка в избытке растворе гидроксида натрия образуется тетрагидроксоцинкат натрия:



Укажите кислотными, основными или амфотерными свойствами обладают гидроксиды магния, алюминия, кремния, никеля и цинка? Составьте уравнения диссоциации (суммарные), полученных гидроксидов, без учета процессов гидратации.

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

**Опыт 1.** Сравнивая с контрольной пробиркой, по изменению цвета индикатора, определить в какую сторону смещается химическое равновесие.

**Опыт 2.** Сравнить константы диссоциации воды и уксусной кислоты: почему равновесие смещается в сторону образования воды при участии в реакции нейтрализации слабо диссоциированных молекул уксусной кислоты.

**Опыт 3.** Сравнить химические свойства гидроксидов, находящихся в одном периоде (по степеням окисления и радиусам атомов) таблицы Д. И. Менделеева.

**Вывод:** в данной работе показано влияние одноименных ионов на сдвиг химического равновесия, протекания реакций нейтрализации сильного и слабого электролита, реакций, идущих до конца, зависимость химических свойств гидроксидов одного периода от радиуса атома и степени окисления элементов.

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

Необходимо соблюдать особую осторожность при работе с растворами кислот и щелочей, не допускать их попадания на кожу и одежду. Если в процессе эксперимента выделяется токсичный газообразный продукт, то необходимо обязательно проводить опыт в вытяжном шкафу при работающей вентиляции. Необходимо соблюдать осторожность при работе с токсичными солями и их растворами (соли бария, никеля, меди и др.).

**Задания для самостоятельной работы:**

1. Приведите два примера реакций с образованием практически нерастворимых и малорастворимых солей. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2. Приведите по одному примера реакций с образованием практически нерастворимых и малорастворимых кислот и оснований. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3. Приведите два примера реакций с образованием газообразных малорастворимых в воде веществ. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

4. Приведите три примера реакций с образованием слабых электролитов. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

5. Приведите по одному примеру реакций перевода кислой и основной соли в нормальные (средние) соли. Напишите их уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

6. Напишите в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения реакций амфотерного гидроксида хрома с серной кислотой и с раствором гидроксида калия.

7. Объясните и подтвердите расчетом, почему сульфид цинка взаимодействует с соляной кислотой (напишите уравнения в молекулярном и ионно-молекулярном виде), а сульфид кадмия не взаимодействует.

**Учебная литература:** [1, с. 237–260]; [2, с. 435–444]; [3, с. 84–106].

## **Лабораторная работа № 8**

### **Идентификация растворов веществ по их кислотности (определение pH)**

**Цель лабораторной работы:** приобрести навыки определения с помощью набора индикаторов среду растворов, продолжить развивать умения ис-

пользовать теоретические знания, для определения рН, умения анализировать, делать выводы.

### **План проведения занятия:**

- организационная часть;
- теоретическая часть (что понимает под рН, методы определения, расчет значений рН для сильных и слабых электролитов);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

### **Приборы и реактивы.**

Реактивы: Растворы: NaOH, HCl, CH<sub>3</sub>COOH, NaOH с концентрацией 0,1 моль/л. Соли: сульфат меди, хлорид натрия, карбонат натрия (0,1н). Дистиллированная вода. Индикаторы: лакмус, метиловый красный, метилоранж, фенолфталеин, универсальная индикаторная бумага.

Оборудование: штатив с пробирками.

### **Теоретическое введение.**

Большинство реакций, применяемых в анализе, протекают в водных растворах. Вода относится к слабым электролитам и, хотя в незначительной степени, но подвергается ионизации:



Процесс ионизации воды характеризуется константой ионизации (диссоциации):

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}] = K(\text{H}_2\text{O}) . \quad (1)$$

Преобразуем это уравнение:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] . \quad (2)$$

В приведенном уравнении [H<sub>2</sub>O] (при постоянной температуре) можно считать практически постоянной. Следовательно, правая часть уравнения (2), а значит, и произведение [H<sup>+</sup>] · [OH<sup>-</sup>] – величина постоянная. Её называют ионным произведением воды и обозначают K<sub>w</sub>:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (3)$$

При температуре 25 °С в чистой воде [H<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-7</sup> моль/л, следовательно K<sub>w</sub> = 10<sup>-7</sup> · 10<sup>-7</sup> = 10<sup>-14</sup>. При повышении температуры K<sub>w</sub> быстро увеличивается. Смысл уравнения (3) заключается в следующем: как бы не изменялась концентрация ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>, их произведение [H<sup>+</sup>] · [OH<sup>-</sup>] в любом водном растворе сохраняет постоянное значение равное 10<sup>-14</sup> при 25 °С.

Вместо концентрации [H<sup>+</sup>] удобнее пользоваться отрицательным десятичным логарифмом из этой величины – **водородным показателем (рН)**.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (4)$$

Кроме водородного показателя (рН) при расчетах широко используют и гидроксильный показатель (рОН) и прологарифмированный показатель ионного произведения воды:

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg[\text{OH}^-], \\ \text{pK}_w &= -\lg K_w, \\ \text{pK}_w &= \text{pH} + \text{pOH}. \end{aligned}$$

В кислых растворах  $\text{pH} < 7$ , в щелочных растворах  $\text{pH} > 7$ , в нейтральных растворах  $\text{pH} = 7$ .

Индикаторами называются органические соединения, резко меняющие цвет в зависимости от концентрации катионов водорода (рН) раствора.

Различают кислотно-основные индикаторы двухцветные и одноцветные.

Двухцветными индикаторами являются лакмус, у которого в кислой среде красный цвет, а в щелочной – синий и метиловый оранжевый, красный цвет которого показывает, что среда кислая, а желтый цвет – щелочная. Одноцветным индикатором является фенолфталеин, бесцветный в кислой и нейтральной среде и окрашивающийся в щелочной среде в малиновый цвет.

Кислотно-основные индикаторы можно рассматривать как слабые кислоты или основания, различие окрасок которых зависит от молекулярного или ионного состояния.

Рассмотрим принцип действия индикатора на примере метилоранжа. Как слабую кислоту его можно представить в виде  $\text{HInd}$ , диссоциирующую по схеме:



Недиссоциированные молекулы  $\text{HInd}$  окрашены в красный цвет, а ионы  $\text{Ind}^-$  – в желтый цвет. Если концентрацию водородных ионов увеличить, то равновесие сдвигается влево, окраска становится красной. Если концентрация водородных ионов уменьшается, то увеличивается концентрация ионной формы индикатора, т. е. равновесие смещается в сторону образования ионов  $\text{Ind}^-$ , окрашенных в желтый цвет.

Интервал между двумя значениями рН, в пределах которого существуют молекулярная и ионная форма индикатора называется интервалом перехода индикатора. Пользуясь определенными индикаторами, можно определить рН раствора – реакцию среды – кислая, щелочная или нейтральная.

#### **Алгоритм проведения эксперимента:**

**Опыт 1. Визуально-колориметрический метод определения рН раствора.**

В четыре пронумерованные пробирки внести по 4 капли 0,1 н раствора хлороводородной (соляной) кислоты, а в другие четыре пробирки с теми же номерами по 4 капли 0,1 н раствора гидроксида натрия. Пробирки в штативе поставьте в два ряда таким образом, чтобы в одном ряду стояли только пробир-

ки с кислотой, а в другом – пробирки со щелочью. После этого в обе пробирки № 1 добавьте по 1 капле индикатора метилового оранжевого, в пробирки № 2 – метилового красного, в пробирки № 3 – лакмуса, в пробирки № 4 – фенолфталеина.

### **Опыт 2. Определение водородного показателя (рН) в водном растворе соли с помощью универсального индикатора.**

Для приближенного определения рН удобно пользоваться так называемыми универсальными индикаторами, представляющими собой смеси нескольких индикаторов, изменяющими свой цвет в водных растворах различных веществ в широком диапазоне рН. Бумага, пропитанная универсальным индикатором, и высушенная, называется универсальной индикаторной бумагой. К пачке такой бумаги прилагается цветная шкала, показывающая, какой цвет принимает индикаторная бумага (значение рН) при нанесении на неё 1 капли исследуемого раствора. Универсальные индикаторы применяют и в виде растворов. В этом случае готовится серия эталонов в герметически закрытых сосудах с указанием на каждом из них рН, соответствующего цвету эталона – раствора.

Получить у преподавателя раствор, водородный показатель (рН) которого требуется определить. При помощи пипетки нанести 1 каплю исследуемого раствора на универсальную индикаторную бумагу. Сравнить окраску пятна, образовавшегося на бумаге, с цветной шкалой и выбрать оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна. На цветной шкале, приводятся цвета, соответствующие целым значениям рН, поэтому в случае необходимости можно по промежуточной окраске пятна ориентировочно оценить десятые доли рН.

#### **Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт 1.** Существуют различные методы определения рН растворов. Одним из методов является колориметрический метод, основанный на применении реагентов, которые изменяют окраску в зависимости от концентрации ионов водорода. Такие реагенты называют кислотно-основными индикаторами. Они представляют собой слабые органические кислоты или основания, недиссоциированные молекулы и ионы которых имеют разную окраску при различных значениях рН. Интервал рН, в котором индикатор меняет свою окраску, называют интервалом рН перехода окраски индикатора. Наблюдения по цвету кислотной и щелочной форм индикаторов запишите по прилагаемой ниже таблицы 7, где уже указан интервал рН в области перехода каждого индикатора и цвет его в этой области.

Таблица 7 – Наблюдения по цвету кислотной и щелочной форм индикаторов

Индикатор	рН области перехода	Цвет индикатора				
		№ проб.	кислотной формы	в области перехода	№ проб.	щелочной формы
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	1 HCl		Оранжевый	1 NaOH	
Метиловый красный	4,4–6,2	2 HCl		Оранжевый	2 NaOH	
Лакмус	5,0–8,0	3 HCl		Фиолетовый	3 NaOH	
Фенолфталеин	8,2–10	4 HCl		Розовый	4 NaOH	

**Опыт 2.** Сравнить окраску пятна, образовавшегося на бумаге, с цветной шкалой и выбрать оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна. На цветной шкале, приводятся цвета, соответствующие целым значениям рН, поэтому в случае необходимости можно по промежуточной окраске пятна ориентировочно оценить десятые доли рН.

#### Сравнительный анализ результатов эксперимента:

**Опыт 1:** Цвет индикатора кислотной и щелочной форм сравнивается с цветом в нейтральной среде, по области перехода индикаторов, индикаторы используют для щелочной или кислой среды. Некоторые индикаторы используют и для щелочной, и для кислой сред – универсальные. Равновесие диссоциации индикатора может смещаться под действием кислот или оснований влево или вправо соответственно. Так, в растворе лакмуса в интервале значений рН от 0 до 5,0 (до интервала перехода) в растворе будет преобладать протонированная форма индикатора, и раствор окрасится в красный цвет. При  $\text{pH} > 8,0$  (за интервалом перехода) в растворе в большем количестве присутствуют депротонированные частицы индикатора и раствор имеет синюю окраску. В интервале перехода и протонированная, и депротонированная формы индикатора присутствуют в соизмеримых количествах, поэтому раствор имеет промежуточную окраску, т. е. фиолетовую. Сопоставляя действие исследуемого раствора на различные индикаторы нетрудно определить рН исследуемого раствора. Для проведения эксперимента получить у преподавателя исследуемый раствор. Взять 4 пробирки. Поместить в каждую пробирку одинаковое количество ( $2\text{--}3\text{ см}^3$ ) раствора и добавить по капле растворы имеющихся индикаторов. Отметить цвет раствора в каждой пробирке. Результаты исследований оформить в виде таблицы. На основании полученных данных определите значение рН выданного раствора.

**Опыт 2.** Указать реакцию среды (рН), проверить ее правильность у преподавателя.

**Вывод:** Водородный показатель является важнейшим показателем, который определяют и контролируют при проведении реакций и в лаборатории, и в ходе технологических процессов на производстве. Одним из способов определения водородного показателя является визуальный с помощью индикаторов.

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы.** Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, не уносить реактивы общего пользования на свои рабочие места, во избежание загрязнения реактивов держать склянки с растворами и сухими веществами закрытыми, не путать пробки, не высыпать и не выливать обратно в склянки неиспользованные или частично использованные реактивы. Необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории.

**Задания для самостоятельной работы:**

1. Дать определение pH.
2. Какие значения pH в различных средах.
3. Область перехода, какого из исследованных индикаторов находится ближе всего к нейтральной среде?
4. Вычислите водородный показатель pH в 0,002 н растворе хлороводородной кислоты HCl и в 0,01 н растворе гидроксида натрия NaOH.

**Учебная литература:** [1, с. 259, 260]; [2, с. 43, 45].

## **Лабораторная работа № 9**

### **Исследование процесса гидролиза солей и установление факторов, влияющих на гидролиз солей**

**Цель лабораторной работы:** приобрести навыки составления молекулярных и ионных уравнений гидролиза солей, умения определять направление смещения химического равновесия, устанавливать взаимосвязь между составом соли и ее способность подвергаться гидролизу.

**План проведения занятия:**

- организационная часть;
- теоретическая часть (что понимают под гидролизом, как определить тип, среду гидролиза солей, необратимый гидролиз);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:**

Реактивы: Соли (растворы или кристаллы) (0,5н, 0,1н): NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa, Na<sub>2</sub>S, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KCl, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO, ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>.

Растворы индикаторов: фенолфталеин, метиловый оранжевый, лакмус, индикаторная бумага.

Посуда: штатив с пробирками.

### **Теоретическое введение.**

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой (растворителем), приводящее к образованию продуктов слабых электролитов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых солей или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением реакции среды (рН), называется **гидролизом**.

Сущность гидролиза сводится к химическому взаимодействию катионов или анионов соли с гидроксид – ионами  $\text{OH}^-$  или ионами водорода  $\text{H}^+$  из молекул воды. В результате этого взаимодействия образуется слабо диссоциирующее соединение (слабый электролит). Химическое равновесие процесса диссоциации воды смещается вправо:  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Поэтому в водном растворе соли появляется избыток свободных ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , и раствор соли показывает кислую или щелочную среду.

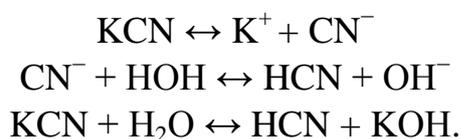
Гидролизу подвергаются соли образованные:

- слабой кислотой и сильным основанием,
- сильной кислотой и слабым основанием,
- слабой кислотой и слабым основанием.

Гидролизу не подвергаются соли образованные сильным основанием и сильной кислотой, потому что катионы и анионы этих солей не связываются с ионами  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  воды, т. е. не образуют с ними молекул слабых электролитов. Равновесие диссоциации воды не смещается. Среда растворов этих солей – нейтральная (рН = 7), так как концентрация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в их растворах, как и в чистой воде, одинаковая.

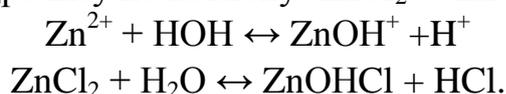
### **Типичные случаи гидролиза солей:**

1. Соли образованные слабой циановодородной (синильной) кислотой  $\text{HCN}$  и сильным основанием гидроксидом калия  $\text{KOH}$ , подвергаются гидролизу по аниону:



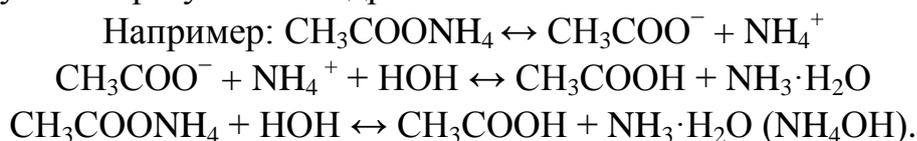
Гидролизу подвергаются анионы соли, в результате чего в растворе увеличивается концентрация свободных гидроксид–ионов  $\text{OH}^-$ . Поэтому раствор соли  $\text{KCN}$  имеет щелочную среду (рН > 7).

2. Соли, образованные сильной кислотой  $\text{HCl}$  и слабым основанием  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , подвергаются гидролизу по катиону:  $\text{ZnCl}_2 \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$



Гидролизу подвергаются катионы соли, в результате в растворе появляется избыток ионов  $H^+$ . Среда в растворе  $ZnCl_2$  – кислая ( $pH < 7$ ).

3. Соли образованные слабой кислотой и слабым основанием, гидролизуются одновременно и по катиону, и по аниону. Эти соли образованы катионом слабого основания, который связывает ионы  $OH^-$  из молекулы воды и образует слабое основание и анионом слабой кислоты, который связывает ионы  $H^+$  из молекулы воды и образует слабую кислоту. Реакция растворов этих солей может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной. Это зависит от констант диссоциации слабой кислоты  $CH_3COOH$  и слабого основания  $NH_3 \cdot H_2O$ , которые образуются в результате гидролиза.



Реакция раствора соли  $CH_3COONH_4$  – нейтральная ( $pH = 7$ ), потому что константы диссоциации кислоты и основания имеют одинаковые значения  $K_{(CH_3COOH)} = K_{(NH_4OH)} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ .

Гидролиз соли, образованный слабой кислотой ( $HCN$ ) и сильным основанием  $KOH$ , характеризуется константой гидролиза ( $K_H$ ):

$$K_H = [OH^-] [HCN] / [CN^-] = K_{H_2O} / K_a,$$

где  $K_{H_2O}$  – ионное произведение воды;  $K_a$  – константа диссоциации кислоты,

Аналогично для соли слабого основания ( $NH_3 \cdot H_2O$ ) и сильной кислоты  $HCl$ :

$$K_H = [H^+] \cdot [NH_3 \cdot H_2O] / [NH_4^+] = K_{H_2O} / K_b,$$

где  $K_b$  – константа диссоциации основания.

Степень гидролиза  $h$  называется доля электролита, подвергшаяся гидролизу. Она связана с константой гидролиза  $K_H$  уравнением, аналогичным выражению закона разбавления Оствальда для диссоциации слабого электролита:

$$K_H = h^2 C_M / (1 - h)$$

Чаще всего гидролизованная часть соли очень мала, а концентрация продуктов гидролиза незначительна. Тогда связь между  $K_H$  и  $h$  выражается более простым соотношением:

$$K_H = h^2 C_M \text{ или } h = \sqrt{K_H / C_M}$$

Из последнего уравнения следует, что степень гидролиза данной соли тем больше, чем меньше её концентрация. Иначе говоря, при разбавлении раствора соли степень её гидролиза возрастает.

#### **Алгоритм проведения эксперимента:**

#### **Опыт № 1. Реакция среды в растворах различных солей.**

В семь пробирок внести по 1 капле лакмуса. В первую пробирку внести 5 капель дистиллированной воды и оставить в качестве контрольной, а в остальные внести по 5 капель растворов солей: во вторую – ацетата натрия

( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), в третью – хлорида алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ), в четвертую – карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), в пятую – карбоната аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), в шестую – хлорида калия ( $\text{KCl}$ ), в седьмую – ацетат аммония ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ).

**Опыт № 2. Влияние разбавления раствора на степень гидролиза соли.**

В пробирку внести по 3 капли хлорида сурьмы (III) и постепенно по каплям прибавлять воду до выпадения белого осадка хлорида оксосурьмы  $\text{SbOCl}$ . Этот осадок образуется на второй ступени гидролиза из  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  вследствие отщепления воды.

**Опыт № 3. Случай полного (необратимого) гидролиза соли.**

В две пробирки внести по 7 капель раствора хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$ . В одну пробирку добавить 7 капель раствора сульфида аммония, в другую – карбоната натрия. Отметить выделение сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в первой пробирке (по запаху) и пузырьков диоксида углерода  $\text{CO}_2$  во второй пробирке. В обоих случаях в осадок выпадает гидроксид алюминия.

**Опыт 4. Факторы, влияющие на степень гидролиза солей.**

Подготовьте две пробирки, затем в одну пробирку внести несколько кристалликов сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , в другую – столько же кристалликов карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В каждую пробирку добавить по 4 капли дистиллированной воды и по 1 капле фенолфталеина.

**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт 1.** Полученные результаты свести в таблицу 8.

Таблица 8 – Результаты опыта 1

№ пробирки	Формула соли	Цвет лакмуса	Реакция среды	pH раствора pH > 7 pH < 7 pH = 7
1				

Какие из исследованных солей подвергаются гидролизу? Написать ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза и указать вид гидролиза каждой соли (простой или ступенчатый). В случае ступенчатого гидролиза написать уравнение реакции только для первой ступени.

**Опыт 2.** Написать ионные и молекулярные уравнения гидролиза хлорида сурьмы (III) и общее уравнение гидролиза до образования  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . Написать выражение для константы гидролиза хлорида сурьмы (III) по первой ступени. Показать, как влияет разбавление на степень гидролиза этой соли.

**Опыт 3.** Написать молекулярные и ионные уравнения необратимого гидролиза.

**Опыт 4.** Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. С помощью индикатора определить характер среды в растворах солей. Как изменилась окраска индикатора? В какой из солей окраска индикатора более интенсивная?

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

**Опыт 1.** Сравнить цвет лакмуса в шести пробирках с цветом лакмуса в контрольной пробирке. Указать pH среды в каждой из пробирок.

**Опыт 2.** Степень гидролиза каких солей не меняется при разбавлении раствора.

**Опыт 3.** Если растворы этих солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, ибо ионы  $H^+$  и  $OH^-$  образуют молекулу слабого электролита  $H_2O$ . При этом гидролитическое равновесие сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием  $Al(OH)_3$  и  $CO_2$  ( $H_2CO_3$ ).

**Опыт 4.** В растворе какой соли появляется более интенсивное окрашивание? Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу:  $Na_2CO_3$  или  $Na_2SO_3$ ? Почему?

**Вывод:** Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением pH среды, называется **гидролизом**.

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

1. Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, понять цель исследования.

2. К работе необходимо приступать только после разрешения преподавателя.

3. Нужно помнить о токсичности многих солей (особенно солей «тяжелых» металлов – меди, цинка, кадмия, ртути, свинца, олова). При попадании на руки растворов солей и в конце работы необходимо тщательно вымыть руки.

4. Пролитые реактивы необходимо сразу же удалить влажной тряпкой, не допуская их контакта с незащищенной кожей рук.

5. Опыты, в которых выделяются ядовитые газы, следует проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

6. Растворы солей и индикаторов нужно использовать в количествах, указанных в описании эксперимента. Не следует использовать растворы, в названиях которых не уверены.

**Задания для самостоятельной работы:**

1. Привести примеры растворимых в воде солей, среда растворов которых нейтральная, кислая, щелочная. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

2. Привести примеры солей, гидролиз которых идет только по катиону, только по аниону, и по катиону и по аниону одновременно. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3. Привести примеры солей, гидролиз которых возможен по одной, двум и трем ступеням. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

4. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения совместного гидролиза: а) сульфата хрома (III) и карбоната натрия и б) нитрата алюминия и сульфида калия.

5. Как влияет добавление растворов KOH,  $ZnCl_2$ ,  $Na_2S$ , соляной кислоты и твердого NaCl на гидролиз карбоната калия (гидролиз усиливает, ослабляется, влияния не наблюдается).

6. Как влияет добавление растворов NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ , серной кислоты и твердого  $K_2SO_4$  на гидролиз хлорида цинка (гидролиз усиливает, ослабляется, влияния не наблюдается).

7. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения трех ступеней гидролиза хлорида железа (III). Объяснить, почему при комнатной температуре гидролиз идет только по первой ступени, а при кипячении раствора – по всем трем.

**Учебная литература:** [2, с. 447].

## Лабораторная работа № 10

### Усвоение закономерностей протекания окислительно-восстановительных реакций

**Цель лабораторной работы:** проверка, корректировка и углубление знаний студентов по теме «Окислительно-восстановительные реакции» через эксперимент и составление методом электронного баланса уравнений химических реакций. Формирование навыков техники выполнения эксперимента, умения работать в группе, развитие творческих способностей, логического мышления, внимания, памяти.

#### План проведения занятия:

- организационная часть;
- теоретическая часть (степень окисления, правило определения степеней окисления, важнейшие окислители и восстановители, типы окислительно-восстановительных реакций, типы окислительно-восстановительных реакций);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

### Приборы и реактивы:

Реактивы: Соли (растворы, кристаллы) перманганата калия (2н), кристаллические сульфит калия и дихромат аммония, серная кислота, дистиллированная вода, едкий натр.

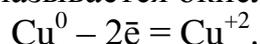
Посуда: штатив с пробирками, фарфоровая чашка, спиртовка.

### Теоретическое введение.

Химические реакции, которые протекают с изменением степеней окисления атомов в молекулах реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

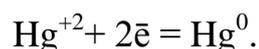
Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Число электронов, смещенных от атома или к атому данного элемента в соединении, называется степенью окисления.

Процесс отдачи электронов называется окислением. Например:



При окислении степень окисления элемента повышается.

Процесс присоединения электронов называется восстановлением. Например:

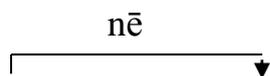


При восстановлении степень окисления элемента понижается.

Восстановителями называются атомы, молекулы или ионы, которые отдают электроны в процессе окисления.

Окислителями называются атомы, молекулы или ионы, которые присоединяют электроны в процессе восстановления.

Общая схема ОВР может быть записана так:



Восстановитель + Окислитель = Продукты реакции

По окислительно-восстановительным свойствам все вещества делятся на три группы:

1. Вещества, которые могут быть **только окислителями (таблица 9)**. В молекулах таких веществ элементы, изменяющие степень окисления, находятся в **высшей** степени окисления.

Атомы с высшими степенями окисления не могут отдавать электроны, а могут только присоединять их.

Таблица 9 – Важнейшие окислители

Элемент	Высшая степень окисления	Вещества – окислители
N	+5	HNO <sub>3</sub>
Mn	+7	KMnO <sub>4</sub> , HMnO <sub>4</sub>
Cr	+6	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CrO <sub>3</sub>
Pb	+4	PbO <sub>2</sub>
F	0	F <sub>2</sub>

2. Вещества, которые могут быть **только восстановителями** (таблица 10). В молекулах таких веществ элементы, изменяющие степень окисления, находятся в **низшей** степени окисления. Атомы с низшими степенями окисления не могут присоединять электроны, а могут только отдавать их.

Таблица 10 – Важнейшие восстановители

Элемент	Низшая степень окисления	Вещества – восстановители
N	-3	NH <sub>3</sub>
S	-2	H <sub>2</sub> S
Cl, Br, I	-1	HCl, HBr, HI
H	-1	Гидриды металлов (NaH)
Все металлы	0	Na, Fe, Al, Zn...

3. Вещества, которые могут быть **как восстановителями, так и окислителями** (в зависимости от второго участника реакции). Молекулы таких веществ содержат элементы в **промежуточной** степени окисления.

Атомы с промежуточными степенями окисления могут и присоединять, и отдавать электроны.

Таблица 11 – Вещества, проявляющие окислительно-восстановительную двойственность

Элемент	Промежуточные степени окисления	Вещества
N	0	N <sub>2</sub>
	+3	NaNO <sub>2</sub>
S	0	S
	+4	SO <sub>2</sub> ; K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Fe	+2	FeSO <sub>4</sub> ; FeCl <sub>2</sub>
Sn	+2	SnCl <sub>2</sub>

На границе инертного электрода (платины, графита) в растворе электролита, в котором происходит окислительно-восстановительная реакция, возникает скачек потенциала  $\varphi$ .

Абсолютное значение  $\varphi$  не определяется, но измеряется относительно значение к водородному электроду сравнения,  $\varphi$  зависит от природы вещества, от концентрации, от температуры.

Каждая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух полуреакций, т. е. из двух электрохимических систем с электродвижущей силой:

$$\text{ЭДС} = \Delta\varphi^0 = \varphi^0_{\text{ОК-ЛЯ}} - \varphi^0_{\text{ВОСС-ЛЯ}}$$

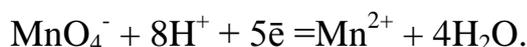
где  $\varphi^0$  – стандартный электродный потенциал, значения которого приводятся в справочных таблицах.

Окислительно-восстановительные реакции протекают в данном направлении при условии положительного значения э.д.с (электродвижущая сила системы).

Вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, поэтому его эквивалентная масса может иметь различное значение.

В соответствии с этим, эквивалентная масса окислителя (восстановителя) равна его молярной массе, деленной на число электронов, которые присоединяет один моль окислителя или высвобождает один моль восстановителя в данной реакции:  $M_{\text{э}} = M/z$  [г/моль], где  $z$  – число эквивалентности,  $z = n\bar{e}$  (число электронов).

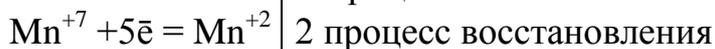
Например,  $\text{KMnO}_4$  ( $M = 158,0$  г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному. В кислой среде восстановление протекает по уравнению:



Здесь  $n\bar{e} = 5$ ,  $z = 5$ , эквивалентная масса  $M_{\text{э}} (\text{KMnO}_4) = 158,0/5 = 31,6$  г/моль.

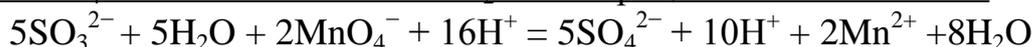
Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций используют два метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод (метод полуреакций).

1. Метод электронного баланса:

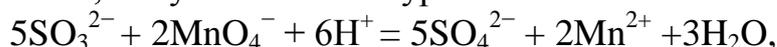


2. Ионно-электронный метод:

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, удобно использовать ионно-электронный метод (метод полуреакций). Этот метод основан на составлении уравнений полуреакций восстановления иона (молекулы) – окислителя и окисления иона (молекулы) – восстановителя с последующим суммированием этих полуреакций.



сложив подобные члены, получают ионное уравнение:



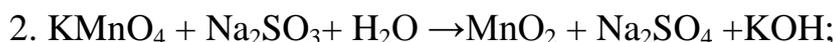
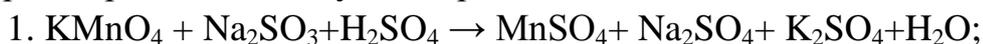
по которому составляют молекулярное уравнение реакции (для этого к каждому аниону приписывают соответствующий катион, а к каждому катиону – соответствующий анион с учетом подобранных коэффициентов):



## Алгоритм проведения эксперимента:

### Опыт 1. Влияние среды на характер восстановления перманганата калия.

В три пробирки внести по 4 капли раствора перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ). В 1-ю пробирку добавить 2 капли 2 н раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , во 2-ю пробирку – 2 капли дистиллированной воды, в 3-ю 2 капли 2 н раствора щелочи  $\text{NaOH}$ . В каждую пробирку внести на кончике микрошпателя по несколько кристалликов сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и тщательно перемешать растворы до полного растворения соли. Отметить изменение окраски растворов во всех пробирках. В пробирках протекают следующие реакции:



### Опыт 2. Окислительные и восстановительные свойства атомов р-элементов в промежуточных степенях окисления.

В 1-ю пробирку с раствором дихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), во 2-ю с раствором сульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) внести по 1 капле 2 н раствора серной кислоты и на кончике шпателя несколько кристалликов сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

### Опыт 3. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции.

В предварительно нагретую на электрической плитке фарфоровую чашку поместить горкой несколько микрошпателей кристаллического дихромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Через несколько секунд наблюдайте бурное разложение соли «вулканчик»:



Зеленые окатыши представляют собой  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – оксид хрома (III).

### Опыт 4. взаимодействие хлорида олова(II) с металлическим цинком.

В другую пробирку внести кусочек цинка и 5 капель раствора хлорида олова (II), наблюдайте на поверхности цинка образование блестящих кристалликов олова.

### Опыт 5. Органические вещества в окислительно-восстановительных реакциях.

В пробирку с раствором дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (6 капель) внести 2 капли концентрированной серной кислоты плотностью  $1,84 \text{ г/м}^3$  и 5 капель этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Отметьте изменение цвета раствора и появление специфического «яблочного» запаха, присущего уксусному альдегиду (ацетальдегид)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Написать уравнение реакции, учитывая, что хром (VI) перешел в хром (III).

### Опыт 6. Окислительные и восстановительные свойства простых веществ.

Внесите в две пробирки по 4 капли йодной воды ( $I_2+H_2O$ ). В первую пробирку добавьте несколько капель хлорной воды ( $Cl_2+H_2O$ ), во вторую – сероводородной воды ( $H_2S + H_2O$ ).

**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт 1.** В опыте 1 напишите уравнения реакций восстановления перманганата калия, сульфитом натрия в кислой, нейтральной и щелочной средах. Коэффициенты подберите методом электронно-ионного баланса.

**Опыт 2.** Окислителем или восстановителем может являться в химических реакциях  $K_2Cr_2O_7$ ?  $Na_2S$ ? Подберите коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель

**Опыт 3.** Атомы какого элемента являлись окислителями? Восстановителями? Как изменилась степень их окисления?

**Опыт 4.** Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида олова (II) с цинком, коэффициенты необходимо подобрать методом электронного баланса. Окислителем или восстановителем является ион  $Sn^{2+}$  в этой реакции?

**Опыт 5.** Отметьте изменение цвета раствора и появление специфического «яблочного» запаха, присущего уксусному альдегиду (ацетальдегид)  $CH_3CHO$ . Напишите уравнение реакции, учитывая, что хром (VI) перешел в хром (III).

**Опыт 6.** Напишите уравнения протекающих реакций, учитывая, что в первом случае образуются хлороводородная  $HCl$  и иодноватая  $HIО_3$  кислоты. Во втором случае помутнение раствора вызвано выделением коллоидной серы, являющейся одним из продуктов реакции.

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

**Опыт 1.** Перманганат калия,  $KMnO_4$ , является сильным окислителем. Наиболее сильные окислительные свойства  $KMnO_4$  проявляет в кислой среде. Поэтому в присутствии восстановителей в кислой среде фиолетовая окраска, присущая  $MnO_4^-$ , исчезает, так как в продуктах образуется бесцветный ион. В нейтральной среде  $KMnO_4$ , являясь более слабым окислителем, превращается в диоксид марганца ( $MnO_2$ ), образование которого можно установить по бурому осадку (хлопьям). В щелочной среде  $KMnO_4$  проявляет еще более слабые окислительные свойства, восстанавливаясь до манганата калия  $K_2MnO_4$ , поэтому фиолетовая окраска, присущая иону  $MnO_4^{2-}$ , переходит в зеленую.

**Опыт 2.** Как изменилась окраска раствора в 1-й пробирке? Почему помутнел раствор во 2-й пробирке? Окислительные или восстановительные свойства проявляет  $Na_2SO_3$ ?

**Опыт 3.** Дайте определение внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций. Чем они отличаются от другого типа окислительно-восстановительных реакций.

**Опыт 4.** Сравнить активность металлов по ряду активности: более активный металл вытесняет менее активный из ее солей.

**Опыт 5.** Степени окисления в органических соединениях определяют по сдвигу электронной плотности к более электроотрицательному элементу.

**Опыт 6.** Окислителем или восстановителем являются в этих реакциях йод и хлор?

**Вывод:** Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, протекающие с изменением степени окисления у элементов в соединениях. В зависимости от того в какой степени окисления находится элемент он может быть и окислителем и восстановителем, и одновременно и окислителем и восстановителем. Рассмотрено влияние среды раствора на протекания окислительно-восстановительных реакций, участие простых веществ в окислительно-восстановительных процессах.

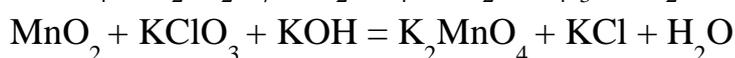
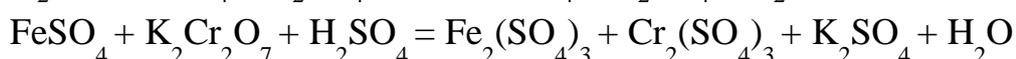
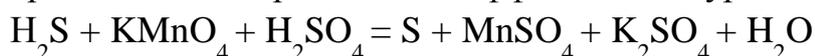
**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

К работе приступать только после разрешения преподавателя. Работать нужно аккуратно и в конце работы вымыть руки. Пролитые реактивы необходимо сразу же удалить влажной тряпкой, не допуская их контакта с незащищенной кожей рук. Опыты, в которых выделяются ядовитые газы, следует проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Растворы химических реактивов и индикаторов нужно использовать в количествах, указанных в описании эксперимента. Опыты с нагреванием и концентрированными растворами следует проводить только в вытяжном шкафу.

**Задания для самостоятельной работы:**

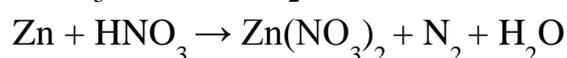
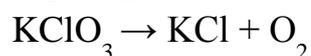
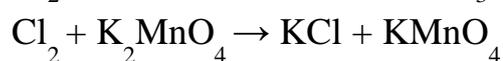
1. Среди веществ – хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо сероводород, сульфит натрия, серная кислота – укажите восстановитель, окислитель и вещество с окислительно-восстановительной двойственностью.

2. Подберите стехиометрические коэффициенты в уравнения реакций:



Укажите в них окислитель, восстановитель и реакцию среды (pH).

3. Укажите уравнения реакций: межмолекулярной, внутримолекулярной и диспропорционирования (самоокисления самовосстановления); в уравнение реакции диспропорционирования подберите стехиометрические коэффициенты:



**Учебная литература:** [1, с. 271–278]; [3, с. 194–211].

## Лабораторная работа № 11

### Изучение процессов электролиза в растворах электролитов

**Цель лабораторной работы:** проверка, корректировка и углубление знаний студентов по теме «Электролиз» через эксперимент и решение задач. Формирование навыков техники выполнения эксперимента, умения решать расчетные и качественные задачи, составлять уравнения химических реакций, протекающих при электролизе растворов и расплавов электролитов. Воспитание самостоятельности, организованности, формирование умения работать в группе, развитие творческих способностей, логического мышления, внимания, памяти.

#### План проведения занятия:

- организационная часть;
- актуализация основных теоретических вопросов (электролиз, его сущность, катодные процессы при электролизе растворов с графитовыми электродами, анодные процессы при электролизе растворов с графитовыми электродами, электролиз с растворимым электродом);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** электролизеры, растворы хлорида натрия, сульфата натрия, сульфата меди, набор индикаторов.

#### Теоретическое введение.

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

Сущность электролиза состоит в том, что за счет электрической энергии осуществляется химическая реакция, которая не может протекать самопроизвольно.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Устройство для электролиза, называемое электролизером, состоит из двух электродов и электролита. Электрод, соединенный с отрицательным полюсом источника тока, называют катодом, а электрод, подключенный к положительному полюсу – анодом. На аноде протекают реакции окисления, на катоде – восстановления.

Электролиз расплава и раствора отличаются друг от друга.

В растворе соли кроме ионов металла и кислотного остатка присутствуют молекулы воды и ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  – продукты диссоциации воды. Поэтому при рассмотрении реакций на электродах необходимо учитывать возможность участия молекул воды в электролизе.

Прибор для проведения электролиза водных растворов солей представлен на рисунке 6.

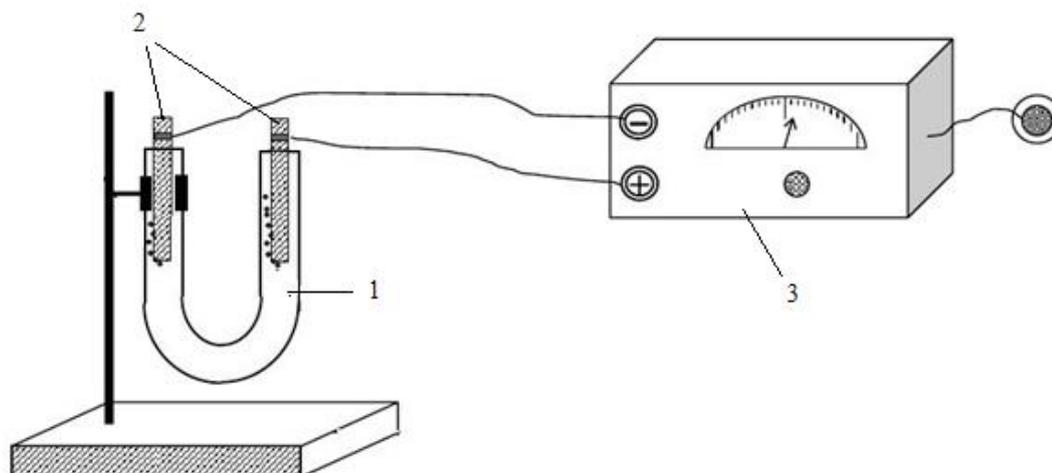


Рисунок 6 – Лабораторная установка для электролиза

В электролизер (U-образный сосуд) (1) налить  $\frac{3}{4}$  объема раствора соли и добавить в оба колена сосуда несколько капель раствора индикатора, опустить в раствор графитовые (инертные) электроды (2) и с помощью проводов присоединить их к выпрямителю тока (3). Пропускать ток в течение 3–5 мин. Наблюдать изменение окраски раствора в катодном и анодном пространстве.

Процесс на катоде не зависит от материала катода, а зависит от положения металла в электрохимическом ряду (таблица 12).

Таблица 12 – Катодные процессы в водных растворах солей

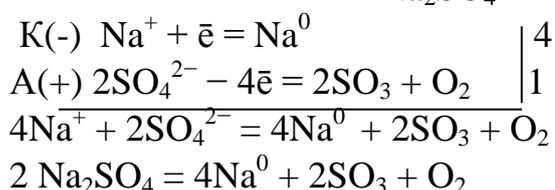
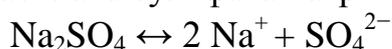
Электрохимический ряд напряжения металлов			
Li; K; Na; Ca; Mg; Al	Mn; Zn; Fe; Ni; Sn; Pb	H <sub>2</sub>	Cu; Hg; Ag; Pt; Au
Me <sup>n+</sup> – не восстанавливается 2H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup>	Me <sup>n+</sup> + n e <sup>-</sup> = Me <sup>0</sup> 2H <sub>2</sub> O + 2 e <sup>-</sup> = H <sub>2</sub> ↑ + 2OH <sup>-</sup>		Me <sup>n+</sup> + n e <sup>-</sup> = Me <sup>0</sup>

Процессы, протекающие на аноде, погруженном в водный раствор электролита, зависят от материала, из которого изготовлен анод, а также и от природы аниона. Анион, который входит в состав электролита может являться остатком как бескислородной кислоты, так и кислородсодержащей кислоты (таблица 13).

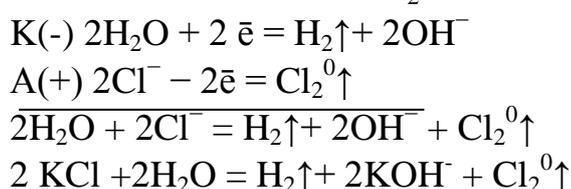
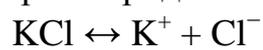
Таблица 13 – Анодные процессы в водных растворах солей

Анод	Кислотный остаток (Ac <sup>m-</sup> )	
	бескислородный	кислородсодержащий
Активный (растворимый)	Окисление металла (анода) $Me^0 - n \bar{e} = Me^{n+}$	
Инертный (нерастворимый)	Окисление аниона (кроме фторидов F <sup>-</sup> ) $Ac^{m-} - m \bar{e} = Ac^0$ $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$	В щелочной среде: $4OH^- - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 2H_2O$ В кислой и нейтральной среде: $2H_2O - 4\bar{e} = O_2\uparrow + 4H^+$

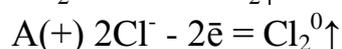
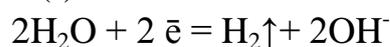
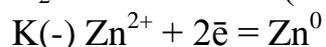
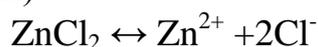
**Пример 1:** Электролиз расплава сульфата натрия



**Пример 2:** Электролиз раствора хлорида калия (анод нерастворимый)

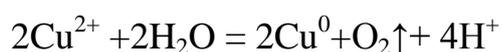
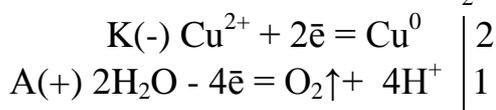
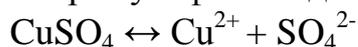


**Пример 3:** Электролиз водного раствора хлорида цинка (анод нерастворимый)



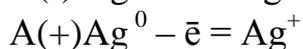
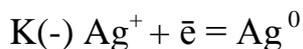
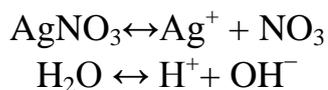
Суммарное уравнение реакции в данном примере написать нельзя, так как неизвестно, какая часть общего количества электричества идет на восстановление воды, а какая – на восстановление ионов цинка.

**Пример 4:** Электролиз раствора сульфата меди (анод нерастворимый)





**Пример 5:** Электролиз водного раствора нитрата серебра с активным (растворимым) анодом из серебра



**Пример 6.** Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 1 ч при силе тока 4 А?

Решение. Согласно законам Фарадея:

$$m = \frac{\Delta t}{96500}, \quad (1)$$

где  $t$  – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде;  $\Delta$  – эквивалентная масса вещества;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – продолжительность электролиза, с.

Эквивалентная масса меди в  $\text{CuSO}_4$  равна  $63,54:2 = 31,77$  г/моль. Подставив в формулу (1) значения  $\Delta = 31,77$ ,  $I = 4$  А,  $t = 60 \cdot 60 = 3600$  с, получим:

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74 \text{ г.}$$

**Алгоритм проведения эксперимента:**

**Опыт № 1. Электролиз раствора хлорида натрия.**

В электролизер налить раствор хлорида натрия, добавить фенолфталеин в оба колена, опустить графитовые электроды и подключить прибор к источнику тока.

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

В электролизер налить раствор сульфата натрия, погрузить в электролит графитовые электроды и подключить прибор к источнику постоянного тока. Через минуту отключить электролизер от источника тока, убрать электроды и внести в каждое колено прибора по 2 капли лакмуса.

**Опыт № 3. Электролиз раствора сульфата меди (с инертным анодом).**

В электролизер налить раствор сульфата меди, вставить графитовые электроды и подключить прибор к источнику тока. Наблюдать процессы, происходящие на катоде и аноде.

**Опыт № 4. Электролиз раствора сульфата меди (с растворимым анодом).**

Не отключая электролизер от источника тока (опыт № 3), поменять местами электроды в коленах электролизера, вследствие чего электрод, покрывшийся вначале медью, окажется анодом.

**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт 1.** Отметить изменения цвета у катода и анода, наблюдать выделение хлора в анодном пространстве и водорода и щелочи – в катодном.

**Опыт 2.** Отметить изменения цвета лакмуса у катода и анода. Зная, что в кислой среде лакмус приобретает красный цвет, а в щелочной – синий цвет, определите в какое колено электролизера, был погружен катод, а в какое – анод.

**Опыт 3.** Наблюдать процессы, происходящие на катоде и аноде.

**Опыт 4.** Какое вещество выделяется на катоде? Написать уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди с медным анодом.

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

В опытах 1, 2, 3 анод не принимает участие в процессе электролиза, в опыте 4 в процессе электролиза участвует анод. Процессы на катоде зависят от различной активности металла. Процессы на аноде зависят от природы кислотного остатка.

**Выводы:** Экспериментально исследовали электролиз заданных растворов: определили порядок разрядки веществ на катоде и аноде, установили разницу протекания процесса электролиза с инертным и растворимым анодом. Научились записывать катодные и анодные процессы.

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, необходимо изучить методику ее проведения, получить разрешение преподавателя на выполнение работы. Включать прибор в сеть следует только в присутствии преподавателя. Включать электролизер в сеть нужно только после его заполнения на 2/3 раствором соли, работа с электролизером и угольными электродами требует аккуратности.

**Задания для самостоятельной работы:**

1. Чем отличается электролиз с нерастворимым анодом от электролиза с растворимым анодом?
2. Есть ли отличия при проведении электролиза раствора и расплава?
3. Вычислите эквивалентную массу металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачено 3880 Кл электричества и на катоде выделяется 1,742 г металла.
4. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода (н.у.)?

**Учебная литература:** [1, с. 302–310]; [2, с. 566].

## Лабораторная работа № 12

### Исследование процессов электрохимической коррозии металлов в различных средах. Изучение влияния активаторов на процесс коррозии

**Цель лабораторной работы:** закрепить знания об окислительно-восстановительных реакциях, экспериментально исследовать сущность коррозии металлов и способы защиты от коррозии; развить умения наблюдать, сравнивать, обобщать, делать самостоятельные выводы.

#### План проведения занятия:

- организационная часть;
- актуализация основных теоретических вопросов (коррозия, ее виды и типы, причины электрохимической коррозии, что такое микрогальваническую пара, способы защиты металлов от коррозии);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** гранулы цинка, олова, алюминия, наждачная бумага, медная проволока, серная кислота (2н), растворы хлорида меди и сульфата меди (0,5н), красная кровяная соль (0,5н), штатив с пробирками.

#### Теоретическое введение.

Коррозия – это разрушение металла в результате его физико-химического воздействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуют продукты, состав которых зависит от условий коррозии.

По механизму протекания различают химическую и электрохимическую коррозию.

**Химическая коррозия** наблюдается в среде сухих газов и не проводящих электрический ток жидкостях. Примером такой коррозии может служить образование железной окалины, имеющее место при отжиге стальных изделий, при закалке и в других процессах, протекающих при высоких температурах в воздушной среде:

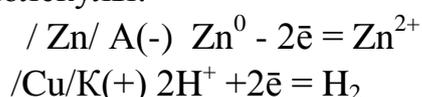


В случае химической коррозии часто бывает так, что образующееся соединение покрывает металл тонким, но плотно прилегающим слоем, который защищает металл от дальнейшего воздействия на него других веществ. Такие пленки на поверхности металлических изделий часто создают специально с целью предохранения их от коррозии. Это такие процессы, как оксидирование, анодирование и др.

**Электрохимическая коррозия** характерна для сред, имеющих ионную проводимость. На поверхности металла, вследствие различных включений в металл, может быть много микроучастков, имеющих разный электродный по-

тенциал. Таким образом, если металл соприкасается с раствором электролита, создаются условия для возникновения микрогальванических коррозионных элементов. Электроны от мест с более отрицательным электродным потенциалом (анодных участков) перемещаются к местам, имеющим менее отрицательный (или положительный) потенциал (катодным участкам). Металл, на анодных участках будет окисляться, и переходить в соединения с компонентами среды. На катодных участках будут восстанавливаться окислители, содержащиеся в среде.

Однако если металлическая поверхность во всех точках имеет одинаковый потенциал, микрогальванический элемент возникать не будет. Например, если химически чистый цинк поместить в разбавленную кислоту, выделение кислорода почти отсутствует. Это объясняется тем, что на поверхности металла возникает однородный двойной электрический слой и ионы цинка, образующие один слой и находящиеся у поверхности металла, препятствуют ионам водорода подходить к поверхности металла и получать с неё электроны. Однако, если прикоснуться к поверхности цинка каким-либо менее активным металлом, например, медной проволокой, начинается усиленное растворение цинка и энергичное выделение водорода на поверхности медной проволоки. Причиной этого служит образование гальванического элемента, в котором цинк является анодом и передает свои электроны катоду – меди. С поверхности меди ионы водорода легко отдают пришедшие от цинка электроны, превращаясь в нейтральные атомы, а затем в молекулы:



Во всех случаях контакта более активного металла с менее активным металлом в присутствии электролита возникает гальваническая пара и идет усиление коррозии активного металла.

Для защиты от коррозии, а также с декоративными целями поверхность одного металла часто покрывают другим металлом. Различают анодные и катодные металлические покрытия.

**Анодные покрытия** – металл покрывается более активным металлом, например, цинк по железу, олово по меди. Это надежная защита, поскольку даже в случае механического повреждения покрытия и образование гальванической пары, покрывающий металл является анодом, т. е. он принимает на себя коррозию и хорошо защищает основной металл. Таким образом, он играет роль протектора.

**Катодное покрытие** – металл покрывается менее активным металлом, например, олово по железу; никель по железу. Это не надежное покрытие. В случае механического повреждения покрытия и образования гальванической пары роль анода выполняет защищаемый металл (железо). В этом случае покрытие не защищает железо, а наоборот, ускоряет его коррозию.

В настоящее время имеется большое количество средств для борьбы с коррозией.

### **Алгоритм проведения эксперимента:**

#### **Опыт № 1. Взаимодействие цинка с серной кислотой в отсутствие и в присутствии меди.**

В пробирку внести 5 капель раствора серной кислоты и кусочек цинка. Наблюдается ли вытеснение водорода из серной кислоты? Коснуться медной проволокой кусочка цинка в пробирке. Как изменяется интенсивность выделения водорода, и на каком из металлов он выделяется? Отнять медную проволоку от цинка и убедиться, что интенсивность выделения водорода снова изменяется.

#### **Опыт № 2. Электрохимическая коррозия луженого и оцинкованного железа.**

В две чистые пробирки внести по 3 капли раствора серной кислоты и гексацианоферрата (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Две железные проволоки зачистить наждачной бумагой. Эти проволоки опустить в пробирки с приготовленными растворами и прикоснуться одной проволокой к кусочку цинка, а другой – к кусочку олова. Через несколько минут наблюдайте появление синего окрашивания раствора, в который погружена железная проволока в контакте с оловом.

#### **Опыт № 3. Влияние хлор – иона на коррозию металла.**

Ион хлора является сильным активатором коррозии. Его присутствие в растворе способствует разрушению защитной пленки оксида алюминия, вследствие чего коррозия усиливается.

В две пробирки поместить по кусочку алюминия и добавить в одну из них 5–6 капель раствора сульфата меди, а в другую – столько же раствора хлорида меди.

### **Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт 1:** Указать направление перехода электронов в паре цинк – медь. Какой металл будет иметь отрицательный заряд, и являться катодом для ионов водорода, имеющих в растворе? Составить микрогальваническую пару, написать процесс на аноде и на катоде в кислой среде.

**Опыт 2:** Объясните образование ионов  $Fe^{2+}$  в этом растворе, учитывая, что железо и олово образуют гальваническую пару. На поверхности какого металла выделяется в этом случае водород?

Почему не появилась синяя окраска в растворе, в который была опущена железная проволока в контакте с цинком?

Составьте схему электрохимической коррозии луженого и оцинкованного железа, с образованием гальванических пар.

**Опыт 3:** Отметить различный результат в обоих случаях: в то время как в первой пробирке алюминий остается почти без изменения, во второй он быстро покрывается налетом меди. Написать уравнение реакции.

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

**Опыты 1, 2:** Процессы на аноде зависят от активности металлов: на аноде разрушается всегда более активный металл, стандартный электродный потенциал которого имеет меньшее значение, активность металлов легла в основу выбора металлического покрытия (таблица 14).

Таблица 14 – Стандартные электродные потенциалы ( $E^\circ$ ) некоторых металлов (ряд напряжений)

ЭЛЕКТРОД	$E^\circ$ , В	ЭЛЕКТРОД	$E^\circ$ , В
$\text{Li}^+/\text{Li}$	-3,045	$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	-0,403
$\text{Rb}^+/\text{Rb}$	-2,925	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	-0,277
$\text{K}^+/\text{K}$	-2,924	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	-0,25
$\text{Cs}^+/\text{Cs}$	-2,923	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	-0,136
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	-2,90	$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	-0,127
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	-2,87	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$	-0,037
$\text{Na}^+/\text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	-0,000
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	-2,37	$\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}$	+0,20
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	-1,70	$\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}$	+0,215
$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}$	-1,603	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	+0,34
$\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}$	-1,58	$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	+0,52
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	-1,18	$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}$	+0,79
$\text{V}^{2+}/\text{V}$	-1,18	$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	+0,80
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$	-0,913	$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	+0,85
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	-0,763	$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	+1,19
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	-0,74	$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	+1,50
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	-0,44	$\text{Au}^+/\text{Au}$	+1,70

**Опыт 3:** Активаторы – ускоряют процесс коррозии. Ингибиторы замедляют.

**Выводы:** На основе теоретического и экспериментального изучения процессов химической и электрохимической коррозии, методов защиты металлов сформировали умение определять условия коррозионной совместимости деталей из различных материалов, выбирать оптимальные.

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, необходимо изучить методику ее проведения, получить разрешение преподавателя на выполнение работы. В конце работы необходимо тщательно вымыть руки. Пролитые реактивы необходимо сразу же удалить влажной тряпкой, не допуская их контакта с незащищенной кожей рук. Растворы химических реактивов

следует использовать в количествах, указанных в описании эксперимента. Не следует использовать растворы, в названиях которых не уверены. После опыта остатки металла необходимо собрать в отдельную посуду.

#### **Задания для самостоятельной работы:**

1. Что такое коррозия металлов? Каковы причины возникновения электрохимической коррозии?
2. Что такое ингибиторы? В чем заключается сущность их действия?
3. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?
4. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо?
5. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему?

**Учебная литература:** [1, с. 568]; [2, с. 593–638].

### **Лабораторная работа № 13**

#### **Изучение химических свойств металлов различной активности**

**Цель лабораторной работы:** проверка, корректировка и углубление знаний студентов по теме «Свойства металлов» через эксперимент – Формирование навыков техники выполнения эксперимента, составлять уравнения химических реакций, отражающие основные свойства металлов. Воспитание самостоятельности, организованности, формирование умения работать в группе, развитие логического мышления, внимания, памяти.

#### **План проведения занятия:**

- организационная часть;
- актуализация основных теоретических вопросов (металлы, положение в таблице Д. И. Менделеева, металлическая связь, физические и химические свойства, основные способы получения и применения);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** штатив с пробирками, соляная, серная, азотная (2н) кислоты; соляной (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и азотной (плотность 1,40 г/см<sup>3</sup>); гранулы цинка, олова, алюминия, наждачная бумага; медная проволока, серная кислота (2н), растворы хлорида меди и сульфата меди (0,5н), красная кровяная соль (0,5н), штатив с пробирками.

#### **Теоретическое введение.**

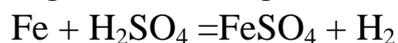
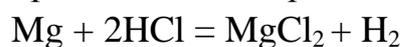
Металлы при обычных условиях – это твердые вещества (за исключением ртути), с характерным металлическим блеском, хорошей электро- и теплопроводностью.

Наружный электронный слой атомов большинства металлов содержит один или два электрона. Наиболее характерным химическим свойством металлов является способность их атомов отдавать свои наружные электроны, превращаясь при этом в положительно заряженные ионы, следовательно, свободные металлы являются восстановителями.

Большинство металлов непосредственно реагируют с кислородом, образуя оксиды. Характер оксида зависит от проявляемой металлом степени окисления: низшие оксиды носят основной или амфотерный характер, высшие оксиды – могут проявлять кислотный характер. Например, оксид марганца (II)  $MnO$  является основным оксидом, оксид марганца (IV)  $MnO_2$  проявляет амфотерные свойства, а оксид марганца (VII)  $Mn_2O_7$  – это уже кислотный оксид, является ангидридом марганцевой кислоты  $HMnO_4$ .

Почти все металлы окисляются кислотами, превращаясь в соответствующие соли. При действии кислоты на металл роль окислителя играет либо ион водорода, либо элемент в положительной степени окисления, входящий в состав кислотного остатка кислородсодержащей кислоты.

Соляная и разбавленная серная кислоты окисляют только металлы, которые стоят в ряду напряжения до водорода, так как роль окислителя в этих случаях играют ионы водорода:



Концентрированная серная кислота окисляет при нагревании почти все металлы (не окисляются золото, платина и некоторые редкие металлы). В этом случае окислителем является сера в высшей степени окисления ( $S^{+6}$ ), которая в зависимости от металла может восстанавливаться до  $SO_2$  (малоактивными металлами), до свободной серы ( $S^0$ ) и даже до  $H_2S$  (малоактивными металлами). Например:

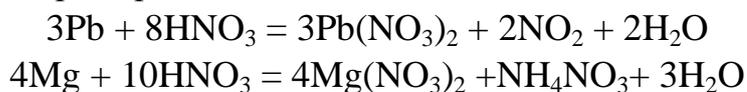


Азотная кислота, как концентрированная, так и разбавленная, окисляет почти все металлы (за исключением золота, платины и немногих других), причем водород не выделяется даже в случае разбавленной кислоты; окислителем здесь является азот в высшей степени окисления ( $N^{+5}$ ).

Концентрированная азотная кислота восстанавливается металлами до  $NO_2$ , например:

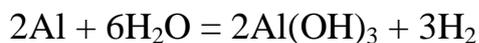


Разбавленная азотная кислота восстанавливается металлами до NO; N<sub>2</sub>O и до NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, в зависимости от активности металла и от степени разбавления кислоты. Чем активнее металл и чем более разбавленная кислота, тем сильнее она восстанавливается, например:



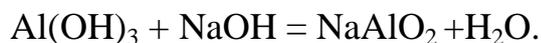
Алюминий, хром, железо при действии на них концентрированной азотной кислоты пассивируются, покрываясь тонкой пленкой оксида, после чего эти металлы не подвергаются действию и других кислот.

Некоторые металлы, из тех, чьи гидроксиды проявляют амфотерные свойства, - Zn, Al, Sn, Pb, Cr, – подвергаются действию растворов щелочей, в результате чего образуются соли соответствующих кислот с выделением свободного водорода. Образование свободного водорода является результатом взаимодействия металла с ионами водорода воды, а не водорода, входящего в состав щелочи, например:



В отсутствие щелочи образовавшийся гидроксид, как трудно растворимое вещество, покрывает поверхность металла сплошной пленкой и процесс прекращается. По этой причине названные выше металлы не растворяются в воде.

Роль щелочи заключается в растворении гидроксида, образовавшегося при взаимодействии металла с водой:



**Алгоритм проведения эксперимента:**

**Опыт № 1. Взаимодействие алюминия с кислотами разбавленной и концентрированной соляной, серной и азотной кислотами.**

**а) Взаимодействие алюминия с разбавленными кислотами.**

В три пробирки внести по 5–8 капель 2н растворов кислот: соляной, серной и азотной. В каждую пробирку опустить по маленькому кусочку металлического алюминия

**б) Взаимодействие алюминия с концентрированными кислотами.**

В три пробирки внести по 5–8 капель концентрированных кислот: соляной (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и азотной (плотность 1,40 г/см<sup>3</sup>). В каждую пробирку опустить по маленькому кусочку металлического алюминия.

**Опыт № 2. Действие концентрированной азотной кислоты на алюминий (пассивация алюминия).**

В пробирку с раствором соляной кислоты (5–8 капель) опустить маленький кусочек металлического алюминия. Наблюдать выделение водорода.

Вынуть алюминий из пробирки, ополоснуть водой и опустить в раствор концентрированной азотной кислоты (плотность 1,40 г/см<sup>3</sup>) на 2–3 мин. Вынуть

кусочек металлического алюминия, ополоснуть водой и снова опустить в пробирку с раствором соляной кислоты

### **Опыт № 3. Растворение алюминия в водном растворе щелочи.**

Внести в пробирку маленький кусочек металлического алюминия и добавить 3–4 капли воды. Нагреть пробирку на водяной бане. Наблюдается ли выделение водорода? Добавить в пробирку 5–8 капель 2 н раствора едкого натра. Отметить интенсивное выделение водорода.

### **Опыт № 4. Растворение цинка в кислотах и щелочах.**

Внести в пробирку кусочек металлического цинка и добавить 5 капель 2 н раствора серной кислоты, и слегка подогреть. Какой газ выделяется? Тоже проделать с концентрированной серной кислотой (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и по запаху определить выделение сернистого газа .

Таким же образом проверить растворимость цинка в 2 н растворе хлороводородной кислоты и в 2 н растворе едкой щелочи.

### **Опыт № 5. Гидроксид цинка и его свойства.**

Налить в две пробирки по 4–5 капель раствора соли цинка и добавить в каждую из них по каплям 2н раствор NaOH до появления белых студенистых осадков гидроксидов. Испытать отношение к кислотам и щелочам, полученных гидроксидов.

Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксида цинка? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

### **Опыт № 6. Взаимодействие меди с разбавленными и концентрированными кислотами.**

В три пробирки внести по кусочку меди и прибавить по 5–8 капель 2 н растворов кислот: в первую – соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. Во всех ли пробирках появилось сине-голубое окрашивание, характерное для ионов меди Cu<sup>+2</sup>.

Проделать аналогичный опыт с концентрированными кислотами – соляной (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и азотной (плотность 1,40 г/см<sup>3</sup>) без нагревания и при нагревании (*осторожно!*), во всех ли пробирках протекает реакция. Обратите внимание на резкий запах диоксида серы SO<sub>2</sub>, выделяющейся при взаимодействии меди с серной кислотой, и на бурю окраску диоксида азота NO<sub>2</sub>, выделяющегося в пробирке с азотной кислотой.

### **Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

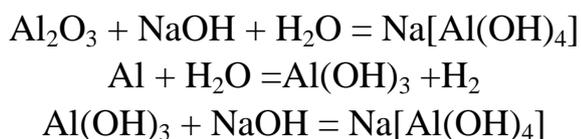
#### **Опыт 1:**

а) Во всех ли случаях протекает реакция на холоду? Нагреть пробирки на водяной бане. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций. Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с разбавленной азотной кислотой? С разбавленной соляной и серной кислотами? Напишите уравнения возможных реакций, составьте схему перехода электронов, укажите окислитель и восстановитель.

**б)** Во всех случаях протекает реакция на холоду? С какой кислотой алюминий не взаимодействует? Почему? Нагреть пробирки на водяной бане. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций, учитывая, что при нагревании азотная кислота восстанавливается в основном до диоксида азота, а серная кислота до сернистого газа на холоду и частично до свободной серы при нагревании. Напишите уравнения возможных реакций, составьте схему перехода электронов, укажите окислитель и восстановитель.

**Опыт 2:** Выделяется ли водород? Что произошло с алюминием? Напишите уравнения возможных реакций, составьте схему перехода электронов, укажите окислитель и восстановитель.

**Опыт 3:** Отсутствие реакции алюминия с водой объясняется наличием на его поверхности плотной оксидной пленки, которая затрудняет доступ водородных ионов к поверхности металла. Добавленная щелочь растворяет оксидную пленку с образованием гидроксиалюмината натрия и создает возможность непосредственного взаимодействия алюминия с водой. Реакция протекает по схеме:



Подобрать коэффициенты к данным реакциям.

**Опыт 4:** Почему разбавленная и концентрированная серная кислота по-разному реагирует с цинком? Какой атом и в какой степени окисления является окислителем в том и другом случае?

**Опыт 5:** Почему медь не взаимодействует с хлороводородной кислотой и с разбавленной серной кислотой? Напишите уравнения протекающих реакций, укажите окислитель и восстановитель.

**Опыт 6:** укажите окислитель и восстановитель, напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

**Сравнительный анализ результатов эксперимента:** активность металлов показана в ряду напряжения, в зависимости от активности металлы по-разному реагируют с кислотами: металлы, стоящие до водорода, вытесняют его из кислот (исключение составляет серная концентрированная, азотная разбавленная и концентрированная). Активные металлы от лития до алюминия включительно при взаимодействии с серной кислотой концентрированной образуют соль, воду и выделяют сероводород, металлы средней активности – соль, воды и серу; металлы неактивные (стоят в ряду напряжения после водорода) соль, воду и сернистый газ. Металлы с концентрированной азотной кислотой образуют соль, воду и  $\text{NO}_2$ . Разбавленная азотная кислота с неактивными металлами – соль, воду и  $\text{NO}$ , с металлами активными и средней активности – соль, воду и  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Выводы:** На основе теоретического и экспериментального актуализировали знания о металлах, их взаимодействия (в зависимости от активности) с кислотами концентрированными и разбавленными, а также амфотерность на примере алюминия.

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:** Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, понять цель исследования, написать все возможные уравнения реакций. К работе необходимо приступать только после разрешения преподавателя. При попадании на руки химических реактивов и в конце работы нужно тщательно вымыть руки. Пролитые реактивы необходимо сразу же удалить влажной тряпкой, не допуская их контакта с незащищенной кожей рук. Опыты, в которых выделяются ядовитые газы, и с концентрированными растворами следует проводить в вытяжном шкафу при включенной вентиляции. Растворы химических реактивов нужно использовать в количествах, указанных в описании эксперимента.

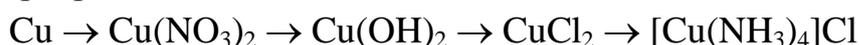
**Задания для самостоятельной работы:**

1. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляет серная кислота?

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия разбавленной серной кислоты с магнием. Укажите окислитель и восстановитель.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия концентрированной серной кислоты – с серебром. Укажите окислитель и восстановитель.

4. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



5. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



**Учебная литература:** [1, с. 545–558].

## **Лабораторная работа № 14**

### **Определение суммарной жесткости водопроводной воды методом комплексонометрического титрования**

**Цель лабораторной работы:** проверка, корректировка и углубление знаний студентов по теме «Жесткость воды» через эксперимент и решение задач. Формирование навыков техники выполнения комплексонометрического титрования, умения решать расчетные задачи. Воспитание самостоятельности, организованности, формирование умения работать в группе, развитие творческих способностей, логического мышления, внимания, памяти.

#### **План проведения занятия:**

- организационная часть;
- актуализация основных теоретических вопросов (жесткость, единицы жесткости, виды, способы умягчения воды);
- экспериментальная часть;
- обсуждение экспериментальных данных;
- тематическое тестирование по теме;
- итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** 3 колбы на 250 мл, бюретка, мерные цилиндры, пипетки, вода, темно синий хромовый индикатор, трилон Б (0,05н), аммиачно-буферная смесь.

### Теоретическое введение.

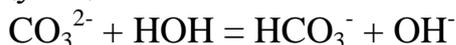
Воду с растворенными в ней солями называют **жесткой**, а совокупность свойств такой воды – **жесткостью**. Жёсткость воды – свойство воды, связанное с содержанием растворимых в ней соединений кальция и магния. Этот параметр показывает содержание катионов кальция, магния в воде. Жесткая вода образует накипь на стенках паровых котлов, отопительных приборов и бытовой металлической посуды. Она не пригодна для производства бумаги и крашения тканей, для приготовления пищи и напитков. В жесткой воде плохо развариваются овощи и мясо, не пенится мыло. Мыла – это натриевые и калиевые соли органических кислот ( $C_{17}H_{35}COONa$ ,  $C_{17}H_{35}COOK$ ). С катионами кальция и магния анионы кислотных остатков образуют нерастворимые соли, и мыло расходуется при этом бесполезно

Жесткость воды обусловлена наличием в ней растворимых солей кальция, магния. Жесткостью называется количество мг-экв ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , содержащихся в 1 л воды. 1 мг-экв (русский градус жесткости) соответствует  $40,08/2=20,04$  мг/л  $Ca^{2+}$  или  $24,3/2=12,15$  мг/л  $Mg^{2+}$ .

Различают общую, карбонатную, временную и постоянную и некарбонатную жесткость.

**Временная жесткость** обусловлена наличием в воде бикарбонатов кальция  $Ca(HCO_3)_2$  и магния  $Mg(HCO_3)_2$ .

При гидролизе соли, образованной слабой двухосновной кислотой  $H_2CO_3$ , процесс реакции идет по следующей схеме:



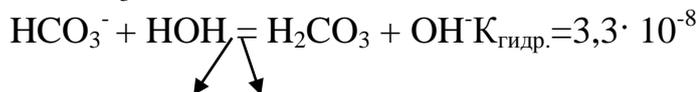
Диссоциация бикарбоната иона:

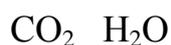


настолько мала  $K_{дис.} = 4,7 \cdot 10^{-11}$ , что произведение растворимости  $CaCO_3$  не достигается и осадок не выпадает ( $PP_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ ;  $PP_{MgCO_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ ).

При кипячении значительно ускоряются два противоположных процесса:

а) Гидролиз иона  $HCO_3^-$ :





б) Диссоциация иона  $\text{HCO}_3^-$ :



Процесс диссоциации иона  $\text{HCO}_3^-$  делает возможным превышение величин произведения растворимости  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  и выпадает осадок. Суммарный процесс выражается уравнением:



Равновесие этой реакции при кипячении сильно сдвигается вправо вследствие образования летучего ( $\text{CO}_2$ ) и трудно растворимых продуктов.

Поскольку бикарбонатная жесткость устраняется кипячением, она называется временной.

**Постоянная жесткость** обуславливает наличие в воде сульфатов, хлоридов и других солей кальция и магния, которые не разлагаются при кипячении воды.

Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость воды. Общую жесткость можно определить двумя способами:

а) по сумме катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ;

б) по сумме анионов  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Cl}^-$  и др.

Общая жесткость воды оценивается суммой ммоль-эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 литре. Один ммоль-эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л ионов кальция или 12,16 мг/л ионов магния.

Жесткость природных вод колеблется в очень широких пределах – от 0,1–0,2 мэкв/л в водах рек и озер, расположенных в зонах тайги и тундры, до 80–100 мэкв/л в некоторых подземных водах и водах морей и океанов. Повышенная жесткость в водах природных источников обусловлена контактом воды с горными породами, содержащими карбонаты и сульфаты.

По жесткости воду разделяют на: очень мягкую (0–1,5 мг-экв/л солей), мягкую (1,5–3), средней жесткости (6–10) и очень жесткую (свыше 10).

По ГОСТ 1974-82 допустимая жесткость воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения должна составлять не более 7 мг-экв/л.

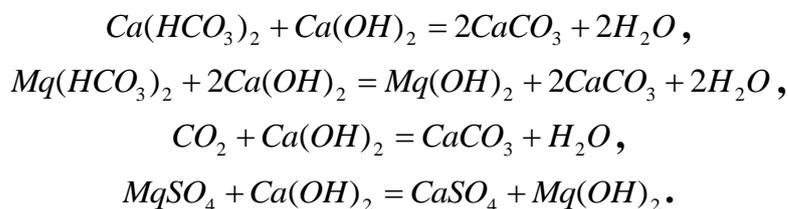
Применение жесткой воды недопустимо в некоторых отраслях промышленности, например в теплоэнергетике, так как в котлах и отопительных приборах образуется накипь, что ухудшает теплообмен. Поэтому жесткость является одним из показателей качества воды, который необходимо контролировать.

При необходимости использования водоисточника с высокой жесткостью воды применяют специальные методы умягчения воды. Умягчение может быть осуществлено переводом солей жесткости в труднорастворимые или комплексные соединения, перегонкой воды, методом ионного обмена.

При умягчении воды методом осаждения соли жесткости переводят в следующие труднорастворимые соединения: карбонат кальция, гидроксид маг-

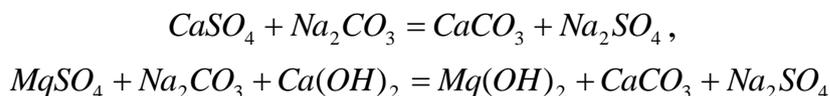
ния, трехзамещенные фосфаты. В зависимости от применяемого осадителя способы обработки называют известкованием, содоизвесткованием, фосфатированием.

Процессы, протекающие при известковании (обработка известью  $(Ca(OH)_2)$ ), описываются уравнениями:



Постоянная жесткость известью не удаляется – изменяется ее состав: магниевая жесткость переходит в эквивалентное количество кальциевой.

Обработка воды содой ( $Na_2CO_3$ ) и известью (содоизвесткование) может быть описана теми же уравнениями (кроме последнего) и в дополнение к ним следующими:



### **Комплексометрическое титрование.**

В основе методов комплексометрического титрования лежат реакции образования прочных внутрикомплексных соединений. Широкое применение комплексометрии получила с введением в практику аналитической химии аминокполикарбоновых кислот и их солей, называемых *комплексонами*. Наибольшее распространение получила динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), этилендиаминтетраацетат натрия, называемая, комплексоном III или трилоном Б. Комплексоном III образует растворимые внутрикомплексные соединения с различными металлами строго определенного состава, а именно отношение катионов металла к лиганду равно 1:1.

В качестве индикаторов в комплексометрии используют металлоиндикаторы.

Это органические красители, образующие с металлами окрашенные комплексы, менее прочные, чем комплексы катиона этого металла с комплексоном.

Рабочий раствор – 0,05 н  $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$ . (комплексоном III, трилон Б, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты).

Индикаторы – эриохром черный Т, мурексид, хром темно-синий кислотный

Определение жесткости воды основано на способности комплексона III (трилона Б) образовывать с ионами кальция и магния бесцветные хорошо растворимые в воде внутрикомплексные соединения.

Титрование проводят в присутствии индикатора (кислотного хром темно-синего), который в щелочной среде ( $pH = 10$ ) при наличии свободных ионов

кальция и магния, окрашивает пробу в розовый цвет за счет образования слабых комплексов.

Необходимая щелочная среда пробы создается смесью, состоящей из хлористого аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и аммиака  $\text{NH}_3$ . Такая смесь создает устойчивую щелочную среду ( $\text{pH} = 10$ ). При титровании трилоном Б ионы кальция и магния образуют с ним более прочные комплексы, чем с индикатором. Когда все имеющиеся ионы кальция и магния свяжутся с трилоном Б (нейтральная точка), индикатор изменяет окраску – становится сине-фиолетовым (перетитрованный раствор – синий).

Расчет общей жесткости воды по данным титрования основан на использовании закона эквивалентов: вещества реагируют в эквивалентных количествах. Применительно к жидким реагирующим системам закон эквивалентов удобен в следующей математической форме:

$$V_1N_1 = V_2N_2,$$

где  $V_1$  и  $V_2$  – объёмы растворов реагирующих веществ;  $N_1$  и  $N_2$  – нормальности этих растворов.

#### **Алгоритм проведения эксперимента:**

##### **Опыт № 1. Определение суммарной жесткости водопроводной воды.**

В коническую колбу вместимостью 200–250 мл налить 100 мл водопроводной воды. Добавить 3 мл аммиачной буферной смеси и 7 капель индикатора хром-темно-синего кислотного. Раствор тщательно перемешать. Обратит внимание на окраску раствора, которая должна стать розовой.

Бюретку промыть дистиллированной водой, затем ополоснув рабочим раствором трилона Б, установить уровень рабочего раствора в бюретке на нуле. Титруют раствор в колбе до появления сине-фиолетового окрашивания, тщательно перемешивая содержимое колбы. Раствор трилона Б приливать медленно по каплям, и при приближении к точке конца титрования перемешивать особенно тщательно.

Изменение окраски раствора означает, что трилон Б полностью связал ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Записать объем трилона Б, пошедшего на титрование. Титрование проводят до трех сходящихся результатов.

##### **Опыт № 2. Определение жесткости умягченной воды.**

Получить три сходящихся результата, взяв для определения прокипяченную воду. Подготовку кипяченой воды к титрованию и титрование её проводят аналогично водопроводной воде.

#### **Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

Результаты определений записывают в таблицу 15.

Таблица 15 – Результаты измерений опытов № 1 и № 2

Водопроводная вода				
Титрование	Объем воды, мл	Объем трилона Б, мл	V <sub>CP</sub> (трилон Б), мл	Жесткость воды, мэкв/л
1.	100,00			
2.	100,00			
3.	100,00			
4.	100,00			
Кипяченая (умягченная) вода				
Титрование	Объем воды, мл	Объем трилона Б, мл	V <sub>CP</sub> (трилон Б), мл	Жесткость воды, мэкв/л
1	100,00			
2	100,00			
3	100,00			
4	100,00			

Вычисляют общую, постоянную и временную жесткость воды по формуле:

$$Ж = V_1 \cdot N_1 \cdot K \cdot 1000 / V_{\text{ВОДЫ}} [\text{мэкв/л}]$$

где  $N_1$ - нормальность трилона Б (0,05 н);  $V_1$  – средний объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл;  $K$  – поправочный коэффициент нормальности раствора трилона Б ( $K=1$ );  $V_{\text{ВОДЫ}}$  – объем воды, мл;  $N_1 \cdot K$  – истинная нормальность раствора трилона Б.

#### **Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

Жесткость природных вод колеблется в очень широких пределах – от 0,1–0,2 мэкв/л в водах рек и озер, расположенных в зонах тайги и тундры, до 80–100 мэкв/л в некоторых подземных водах и водах морей и океанов. Повышенная жесткость в водах природных источников обусловлена контактом воды с горными породами, содержащими карбонаты и сульфаты.

По жесткости воду разделяют на: очень мягкую (0–1,5 мг-экв/л солей), мягкую (1,5–3), средней жесткости (6–10) и очень жесткую (свыше 10).

По ГОСТ 1974-82 допустимая жесткость воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения должна составлять не более 7 мг-экв/л.

**Вывод:** комплексометрическим титрованием определили общую, временную, постоянную жесткость водопроводной воды.

#### **Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, понять цель исследования. К работе необходимо приступать только после разрешения преподавателя. Выполняя опыты, нужно пользоваться растворами только указанной концентрации и соблюдать рекомендуемую дозировку. Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки,

не уносить реактивы общего пользования на свои рабочие столы, во избежание загрязнения реактивов держать склянки с растворами и сухими веществами закрытыми, не путать пробки, не высыпать и не выливать обратно в склянки неиспользованные или частично использованные реактивы.

#### **Задания для самостоятельной работы:**

1. Что называется жесткостью? Укажите единицы измерения жесткости. Перечислите классы жесткости, виды жесткости.

2. Каким образом количественно определяют жесткость воды? Охарактеризуйте эти методы, запишите уравнения реакций.

3. Охарактеризуйте способы умягчения воды. Запишите уравнения реакций.

4. Что такое ионообменные смолы: катиониты, аниониты?

5. Какую массу фосфата натрия надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5 мт-экв/ л.

**Учебная литература:** [1, с. 632]; [2, с. 461–469].

### **Лабораторная работа № 15**

#### **Исследование состава и свойств органических соединений**

**Цель лабораторной работы:** проверка, корректировка и углубление знаний студентов по теме «Высокомолекулярные соединения» через экспериментальное определение некоторых химических элементов, входящих в состав органических соединений и ознакомления с принципами качественного анализа органических соединений, формирование умений работать в группе, развитие творческих способностей, логического мышления, внимания, памяти.

#### **План проведения занятия:**

– организационная часть;  
– актуализация основных теоретических вопросов (что такое высокомолекулярные соединения, состав, строение, реакции лежащие в основе их получения, термопласты, реактопласты, пластмассы, основные свойства полимеров);

– экспериментальная часть;

– обсуждение экспериментальных данных;

– тематическое тестирование по теме;

– итог лабораторной работы.

**Приборы и реактивы:** горелка, металлические щипцы, фарфоровая чашка (или крышка от тигля), скальпель, медная проволока, газоотводная трубка, индикаторы, штатив с пробирками; раствор щелочи, соляная, серная, азотная (2н) кислоты, соляной (плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>), серной (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и азотной (плотность 1,40 г/см<sup>3</sup>); образцы глюкозы, ацетон, поливинилхлорид (можно хлороформ), полиэтилен, полистирол.

### **Теоретическое введение.**

Высокомолекулярные органические соединения – вещества с молекулярной массой от десяти тысяч до миллиона и более углеродных единиц. Молекулы таких веществ, содержащие от нескольких сотен до сотен тысяч атомов, по сравнению с обычными молекулами обладают огромными размерами. Поэтому их называют макромолекулами.

**Классификация.** Различают природные высокомолекулярные соединения (белки, крахмал, целлюлозу, натуральный каучук) и синтетические, полученные химическим путём за счет объединения многих молекул обычного размера в одну макромолекулу.

**Применение.** Высокополимеры являются основой для получения таких важных в народном хозяйстве материалов, как пластические массы, синтетические каучуки, электроизоляционные смолы, синтетические материалы для постройки орудий лова, латексы, смолы, пленкообразующие вещества и т. д.

**Исходное сырьё.** Исходным сырьём для производства многих полимеров служат нефтяные газы и продукты переработки нефтяной и коксобензольной промышленности.

### **Получение полимеров.**

**Полимеризация.** Реакция полимеризации заключается в соединении многих молекул исходного вещества в одну макромолекулу.

Необходимым условием для реакции полимеризации является наличие двойной или тройной связи в молекулах мономеров.

Под действием тех или иных факторов (света, тепла, энергии веществ, введенных для этой цели, энергии радиоактивных частиц) одна связь разрывается и молекула превращается в радикал, обладающий двумя свободными валентностями (бирадикал).

Своими свободными валентностями эти радикалы связываются между собой, образуя макромолекулы.

**Поликонденсация.** В процессах поликонденсации также имеет место объединение многих молекул в одну макромолекулу в результате химического взаимодействия между функциональными группами, которое сопровождается образованием низкомолекулярных веществ (воды, хлористого водорода, аммиака и т. п.).

### **Общие свойства.**

К важнейшим свойствам большинства пластмасс относится их легкость, достаточная механическая прочность, химическая стойкость, низкая теплопроводность, высокие диэлектрические свойства, хороший внешний вид и др.

К недостаткам пластмасс можно отнести малую теплостойкость (не выше 120 °С), большой коэффициент термического расширения, хладотекучесть под нагрузками, старение под действием света, влаги, механических и термических воздействий. Эти недостатки часто устраняются рациональным выбором состава

ва пластмасс, удалением вредных примесей, введением ингибиторов (стабилизаторов, противостарителей), дополнительной термообработкой.

Высокая механическая прочность и малая плотность обуславливает их применение как незаменимых конструкционных материалов. Некоторые пластмассы широко применяют в химическом машиностроении в качестве антикоррозионного материала (фторопласты, полиэтилен, полиизобутилен, полистирол, поливинилхлорид). Некоторые пластики (полиакрилат и кремнийорганические смолы) имеют высокую термостойкость, до 300 °С и выше.

Полиэтилен, полистирол и политетрафторэтилен – наилучшие диэлектрики и поэтому используются как электроизоляционные материалы. Токопроводящие наполнители (графит, металлические порошки, сажа и др.) позволяют получить токопроводящие и теплопроводящие пластики.

Полиамиды, слоистые фенопласты (на основе тканей и древесного шпона) – хорошие антифрикционные материалы для изготовления подшипников, зубчатых передач. Прозрачные пластики (полиметилметакрилат, полистирол и др.) превосходят силикатные стекла.

#### **Состав пластмасс.**

Пластмассы – это полимеры и композиции на их основе. К полимерам добавляются красители и стабилизаторы. К композиционным пластмассам добавляются также незначительные количества (до нескольких десятков процентов) иных компонентов: наполнителей, пластификаторов, иногда специальных отвердителей. Пористые пластмассы получают с помощью газообразователей (пенопласты).

**Наполнители** – это измельченные неорганические и органические материалы (песок, тальк, слюда и др.) и волокнистые (очесы хлопка, обрезки тканей, бумаги).

**Пластификаторы** – маслообразные органические вещества с высокой температурой кипения (дибутилфталат –  $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ , низкомолекулярные полиэфирные смолы и др.) уменьшают жесткость и хрупкость полимера, увеличивают морозостойкость.

**Красители** – минеральные пигменты (окись цинка и др.) или органические красители.

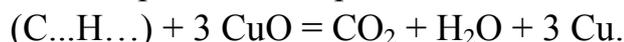
**Стабилизаторы** (от 0,1 до 3 %) – термостабилизаторы (амины, фенолы) и светостабилизаторы (сажа и др.) препятствуют термоокислительной и фотохимической деструкции.

В состав органических соединений кроме углерода наиболее часто входят водород, кислород и азот. Из других элементов чаще всего встречаются сера, галогены, фосфор.

**Качественный анализ** органических веществ основан на их переводе в неорганические соединения, которые в дальнейшем исследуют методами обыч-

ного качественного анализа. О присутствии кислорода судят по данным количественного анализа.

**Определение углерода.** Присутствие углерода во многих (но не всех) органических веществах можно обнаружить по обугливанию соединения при осторожном его прокаливании. Отрицательный результат обугливания не всегда дает гарантию отсутствия углерода, так как ряд органических веществ (например, эфиры, спирты) испаряются при более низких температурах, чем обугливаются, а другие (например, мочевины, фталевый ангидрид) возгоняются. Поэтому наиболее общим методом открытия углерода и параллельно водорода является сжигание органического вещества в смеси с окислителем (например, с оксидом меди CuO). При этом происходит процесс, описываемый уравнением



**Определение хлора по Бельштейну.** Метод заключается в образовании летучих соединений меди с галогеном, окрашивающих пламя горелки в характерный ярко-зеленый цвет.

**Алгоритм проведения эксперимента:**

**Опыт 1. Обнаружение полихлорвинила:**

Сильно нагрейте медную проволоку в пламени горелки, затем прижмите её к образцу полихлорвинила и снова внесите в пламя. Наблюдайте зеленую окраску пламени. При накаливании проволоки на её поверхности образуется окись меди, реагирующая с отщепляющимися от полихлорвинила хлористым водородом с добавлением хлорной меди и воды. Зеленая окраска пламени обусловлена хлорной медью. Кроме полихлорвинила, такая же реакция характерна и для других пластмасс, содержащих хлор.

**Опыт 2. Обнаружение углерода:**

На кончик металлического скальпеля помещают несколько кристаллов глюкозы и осторожно нагревают в пламени горелки. Глюкоза расплавляется, темнеет и загорается. На скальпеле остается обуглившаяся масса черного цвета – углерод

**Опыт 3. Обнаружение капрона и действие на него химических реактивов:**

а) Внесите в пламя кусочек капрона. Обратите внимание на характер горения и запах.

б) Расплавьте капрон в пламени спички и попробуйте вытянуть из капрона тонкие нити спичкой или булавкой. Возможность получить из расплавленного капрона нити резко отличает его от других пластмасс.

в) В три пробирки с концентрированной серной кислотой, 10-процентным раствором щелочи и ацетоном помещают образцы капрона. Замечают, что растворение капрона происходит только в кислоте.

**Опыт 4. Обнаружение полиэтилена и действие на него органических растворителей, кислот:**

1) Поместите кусочек полиэтилена в стакан и налейте туда немного воды.

2) Кусочек полиэтиленовой трубки или другого изделия (но не плёнки) положите на проволочную сетку и осторожно нагрейте. При помощи стеклянной палочки измените форму изделия.

3) Дайте кусочку полиэтилена остыть и ещё раз попытайтесь изменить его форму.

4) Кусочек полиэтилена при помощи тигельных щипцов внесите в пламя и подожгите его.

5) Несколько мелких кусочков полиэтилена поместите в пробирку: а) с бромной водой; б) с раствором перманганата калия. Содержимое обеих пробирок подогрейте.

б) Несколько кусочков полиэтилена поместите в пробирку: а) с концентрированной серной кислотой; б) с концентрированной азотной кислотой; в) с разбавленным раствором гидроксида натрия. Все пробирки осторожно нагрейте. Почему полиэтилен не действует на бромную воду и не обесцвечивает раствор перманганата калия? Каково отношение полиэтилена к действию кислот, щелочей.

**Опыт 5. Обнаружение полистирола и действие на него концентрированными кислотами, органическими растворителями:**

а) Растворите полистирол в бензоле (при нагревании).

б) Проверьте действие на полистирол концентрированных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{HNO}_3$ ).

**Алгоритм обработки экспериментальных данных:**

**Опыт 1. Определение хлора по Бельштейну.** Метод заключается в образовании летучих соединений меди с галогеном, окрашивающих пламя горелки в характерный ярко-зеленый цвет.

**Опыт 2. Определение углерода.** Присутствие углерода во многих (но не всех) органических веществах можно обнаружить по обугливанню соединения при осторожном его прокаливании. Отрицательный результат обугливания не всегда дает гарантию отсутствия углерода, так как ряд органических веществ (например, эфиры, спирты) испаряются при более низких температурах, чем обугливаются, а другие (например, мочевины, фталевый ангидрид) возгоняются. Поэтому наиболее общим методом открытия углерода и параллельно водорода является сжигание органического вещества в смеси с окислителем (например, с оксидом меди  $\text{CuO}$ ). При этом происходит процесс, описываемый уравнением



**Опыт 3.** Нагревают капрон в пробирке на пламени горелки. Сначала он размягчается, затем плавится ( $216^\circ\text{C}$ ), при дальнейшем нагревании разлагается, выделяя летучие продукты с неприятным запахом. Замечают, что растворение капрона происходит только в кислоте.

**Опыт 4.** 1) Полиэтилен не реагирует с водой. 2) Полиэтилен при нагревании легко изменяет форму. 3) После остывания не изменяет форму, соответственно является термопластичным полимером. 4) Полиэтилен горит голубоватым пламенем, при этом плавится и образует капли. 5) Полиэтилен не действует на бромную воду и не обесцвечивает раствор перманганата калия потому, что он не содержит двойных связей  $(-CH_2-CH_2-)_n$ . 6) Полиэтилен не реагирует с концентрированной серной кислотой и с разбавленным раствором гидроксида натрия. Разлагается под действием концентрированной азотной кислоты.

**Опыт 5.** При комнатной температуре полимер стоек к действию концентрированных кислот (кроме ледяной уксусной и азотной. Последняя, как и другие окислители, разрушает полистирол).

Разбавленные и концентрированные (до 40 %) щелочи не действуют на полимер, так же как и низшие спирты, глицерин, масла (минеральные и растительные) и смеси разных солей.

#### **Сравнительный анализ результатов эксперимента:**

**Опыт 1, 2.** Качественный элементный анализ – это совокупность методов, позволяющих установить, из каких элементов состоит органическое соединение. Для определения элементного состава органическое вещество предварительно путем окисления или минерализации (сплавлением со щелочными металлами) превращают в неорганические соединения, которые затем исследуют обычными аналитическими методами.

**Опыт 3.** Капрон – это синтетическое полиамидное волокно, которое получают из нефти, в результате реакции полимеризации капролактама.

Формула капрона:  $[-HN(CH_2)_5CO-]_n$

Изучив синтез капрона, нужно уточнить один момент. Получается в результате реакции капроновая смола. Из смолы делают волокна, из волокон нити, из нитей ткани, но обо всем по порядку.

Полученная в результате синтеза смола, нагревается почти до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдавливается через специальные формы-ситы с определенными отверстиями. На выходе струи охлаждаются воздухом, вытягиваются. Волокна готовы. В дальнейшем если необходимо их скручивают в нити.

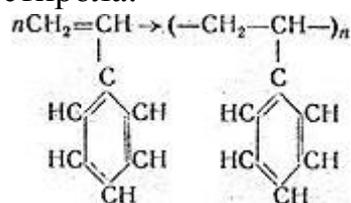
Нити получают очень прочные. К примеру, ниточка толщиной 0,1 мм способна выдержать груз весом более полу килограмма. Нити капрона отличаются повышенной стойкостью к истиранию, они не рвутся, а лишь растягиваются, после снятия нагрузки возвращаются в исходное положение, нити устойчивы к бактериальным атакам.

Из минусов капроновых нитей, можно отметить, что капрон накапливает статическое электричество, химически не стоек – разрушается под действием кислот и длительного воздействия ультрафиолета. Капроновые нити широко распространены. Признание получили благодаря прочности и низкой стоимости.

**Опыт 4.** Полиэтилен (ПЭ)  $[-CH_2-CH_2-]_n$  существует в двух модификациях, отличающихся по структуре, а значит, и по свойствам. Обе модификации получаются из этилена  $CH_2=CH_2$ . В одной из форм мономеры связаны в линейные цепи с СП обычно 5000 и более; в другой – разветвления из 4–6 углеродных атомов присоединены к основной цепи случайным способом. Линейные полиэтилены производятся с использованием особых катализаторов, полимеризация протекает при умеренных температурах (до 150 °С) и давлениях (до 20 атм). Полиэтилен обладает низкой паро- и газопроницаемостью. Химическая стойкость зависит от молекулярной массы и плотности. Полиэтилен не реагирует со щелочами любой концентрации, с растворами любых солей, карбоновыми, концентрированной соляной и плавиковой кислотами. Устойчивый к кислотам, щелокам, растворителям, алкоголю, бензину, воде, овощным сокам, маслу. Он разрушается 50%-ной  $HNO_3$ , а также жидкими и газообразными  $Cl_2$  и  $F_2$ . Бром и иод через полиэтилен диффундируют. Полиэтилен не растворим в органических растворителях и ограниченно набухает в них.

Физические свойства: эластичный, жесткий – до мягкого, в зависимости от веса изделия устойчивый к низким температурам до минус 70 °С, ударостойкий, не ломающийся, с хорошими диэлектрическими свойствами, с небольшой поглотительной способностью. физиологически нейтральный, без запаха. Полиэтилен низкой плотности (0,92–0,94 г/см<sup>3</sup>) – мягкий; полиэтилен высокой плотности (0,941–0,96 г/см<sup>3</sup>) — твердый, очень жесткий. Эксплуатационные свойства: полиэтилен стоек при нагревании в вакууме и атмосфере инертного газа; разрушается при нагревании на воздухе уже при 80 °С. Под действием солнечной радиации, особенно УФ лучей, подвергается фотостарению (в качестве светостабилизаторов используется сажа, производные бензофенонов). Полиэтилен практически безвреден; из него не выделяются в окружающую среду опасные для здоровья человека вещества.

**Опыт 5.** Полистирол – один из широко распространенных полимеров. Получается он полимеризацией стирола:



Такой процесс сравнительно легко может быть осуществлен в лаборатории. Для этого достаточно нагреть стирол в пробирке или стаканчике с добавкой очень небольшого количества вещества в качестве инициатора (зачинателя) реакции.

Полистирол – твердый, прозрачный, похожий на стекло материал, с удельным весом немного больше единицы (1,05). Он довольно стоек к действию кислот, и щелочей (менее стоек по отношению к азотной кислоте),

растворяется в некоторых органических растворителях (бензоле) и поэтому может склеиваться, горит коптящим пламенем. Для полистирола характерны очень высокие электроизоляционные свойства.

В отличие от ранее рассмотренных полимеров полистирол довольно легко деполимеризуется, т. е. разлагается с образованием исходного мономера. Это можно осуществить, нагревая кусочки полистирола в обычном приборе для перегонки жидкостей. При температуре немного выше 300 °С полимер будет разлагаться, в приемнике начнет собираться перегоняющийся стирол, наличие которого можно установить по запаху и по реакции с бромной водой.

Будучи материалом весьма термопластичным, полистирол легко поддается формованию. Из него готовят исключительно широкий ассортимент изделий.

Как хороший электроизолятор он идет на изготовление деталей в электро- и радиотехнике, пленка из полистирола применяется при изготовлении конденсаторов и для изоляции проводов в электрических кабелях.

Из полистирола готовят емкости для минеральных кислот, аккумуляторные банки, большое количество предметов бытового назначения – блюда, вазы, шкатулки, статуэтки, расчески, бритвенные приборы, разнообразные детские игрушки и т. д. Эти изделия могут быть прозрачными и непрозрачными. Из прозрачного полистирола делают также линзы большого диаметра для сильных источников света. В последнее время полистирол стали применять для изготовления разноцветных облицовочных плиток, применяемых в строительстве; такие плитки легче, удобней и значительно красивей керамических.

Недостаток полистирола – низкая теплостойкость: при температуре около 80° изделия из него начинают уже деформироваться. Несколько ограничивает применение полистирола и хрупкость его. В последнее время найдены способы получения как более теплостойкого, так и нехрупкого полистирола, что открывает еще более широкие перспективы для использования этого полимера в будущем.

**Вывод:** рассмотрели качественный состав высокомолекулярных веществ, их взаимодействие с химическими веществами.

**Требования к технике безопасности при выполнении лабораторной работы:** Перед выполнением работы следует ознакомиться с методикой проведения эксперимента, понять цель исследования. К работе приступать только после разрешения преподавателя. Выполняя опыты, нужно пользоваться растворами только указанной концентрации и соблюдать рекомендуемую дозировку. Опыт с концентрированными растворами следует проводить только в вытяжном шкафу. Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, не уносить реактивы общего пользования на свои

рабочие столы, во избежание загрязнения реактивов держать склянки с растворами и сухими веществами закрытыми, не путать пробки, не высыпать и не выливать обратно в склянки неиспользованные или частично использованные реактивы.

### **Задания для самостоятельной работы:**

1. Чем отличаются природные волокна от химических? Волокна растительного происхождения от волокон животного происхождения? Искусственные волокна от синтетических?
2. Приведите примеры синтетических волокон, получаемых методом полимеризации и поликонденсации.
3. Чем отличаются гетероцепные полимеры от гомоцепных? Приведите примеры.
4. Какими общими свойствами обладают высокомолекулярные вещества?
5. От чего зависят свойства высокомолекулярных соединений?
6. Какие полимеры называют термопластичными и терморезистивными? Могут ли синтетические волокна быть терморезистивными?

**Учебная литература:** [1, с. 463–512].

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Глинка, Н. Л. Общая химия: учебное пособие / Н. Л. Глинка. – Изд. стер. – Москва: КНОРУС, 2013. – 752 с.
2. Гуров, А. А. Химия / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко. – Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 784 с.
3. Князев, Д. А. Неорганическая химия: учебник для вузов / под ред. Д. А. Князева, С. Н. Смарыгина. – 3-е изд., испр. – Москва: Дрофа, 2005. – 591 с.
4. Коровин, В. Н. Общая химия / В. Н. Коровин. – Москва: Высшая школа, 2002. – 558 с.
5. Васильева, З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова; под ред. З. Г. Васильевой, А. А. Грановской. – Ленинград: Химия, 1986. – 286 с.

## ПРИОЖЕНИЯ

### Приложение 1

#### Тестовые задания по некоторым темам для защиты лабораторной работы

#### Лабораторная работа № 1

#### Определение молярной массы эквивалента металла

#### ВАРИАНТ 1

- Молекула диоксида азота состоит ... (выбрать правильное продолжение):
  - ...из атома азота и молекулы кислорода
  - ...из атома азота и двух атомов кислорода
  - ...из молекулы азота и молекулы кислорода.
- По формулам данных соединений определить, в каком ответе один из элементов имеет переменную валентность?
  - Mn(OH)<sub>4</sub>      2) Al(OH)<sub>3</sub>      3) ZnO      4) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
HMnO<sub>4</sub>      AlCl<sub>3</sub>      ZnSO<sub>4</sub>      H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.
- В каком количестве азота содержится  $1,2 \cdot 10^{23}$  молекул? Какой массе соответствует вычисленное количество молекулярного азота?
  - 1 моль; 28 г    2) 0,2 моль; 5,6 г    3) 2 моль; 56 г    4) 0,1 моль; 2,8 г.
- Чему равна масса калия, содержащегося в 37,25 г KCl?
  - 1,95 г    2) 0,195 г    3) 0,0195 г    4) 19,5 г.
- Бертолетова соль при нагревании разлагается с образованием хлорида калия и кислорода. Какой объём кислорода (при н.у.) можно получить из одного моль KClO<sub>3</sub>?
  - 44,8 л    2) 33,6 л    3) 22,4 л    4) 11,2 л.
- Один грамм металла вытесняет из кислоты 560 мл водорода (н.у.). Вычислить атомную массу металла, если его стехиометрическая валентность равна двум и определить, какой это металл?
  - Fe    2) Mg    3) Ca    4) Cr.
- Найти формулу вещества, если в его состав входит 71,7 % хлора, 24,3 % углерода и 4,0 % водорода, а плотность его по водороду равна 49,5.
  - CH<sub>3</sub>Cl    2) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>    3) CHCl<sub>3</sub>    4) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
- Один м<sup>3</sup> газообразного вещества имеет температуру 273 °K (0 °C). При какой температуре объём газа удвоится, если давление останется неизменным?
  - 298 К    2) 275 К    3) 136,5 К    4) 546 К.
- В каком соединении эквивалент азота составляет  $\frac{1}{5}$  его атома?
  - KNO<sub>3</sub>    2) NO    3) HNO<sub>2</sub>    4) NO<sub>2</sub>.
- Соединение элемента с водородом содержит 25 % водорода. Чему равна молярная масса эквивалента этого элемента?
  - 4 г/моль    2) 3    3) 3 г/моль    4) 4.

**Лабораторная работа № 6**  
**Приготовление и определение концентрации растворов**  
**ВАРИАНТ 1**

1. Массу (г) и объем раствора (л) обозначают символами  $m$  и  $V$ , массу растворенного вещества  $m(B)$  и растворителя (воды)  $m(H_2O)$ , молярную массу растворенного вещества  $M$ , а молярную массу его эквивалента  $M_{эк}$ . Пользуясь этими символами, укажите выражение, которое определяет молярную концентрацию раствора?

1)  $\frac{100m(B)}{m}$       2)  $\frac{m(B)}{M V}$       3)  $\frac{m(B)}{M_{эк} V}$       4)  $\frac{m(B)}{Mm(H_2O)}$ .

2. Сколько граммов лантана содержит кремний для зажигалок массой 2,5 г, если его массовая доля в сплаве составляет 40 %?

1) 1 г      2) 100 г      3) 0,625 г      4) 6,25 г.

3. Из 600 г 10 % раствора выпарили 300 г воды. Какова концентрация полученного раствора?

1) 23,7 %      2) 20 %      3) 41 %      4) 4 %.

4. Смешали 500 мл 1М раствора и 1л 3М раствора? Пренебрегая изменением объема при смешивании, вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

1) 6,25 моль/л      2) 2,33 моль/л      3) 1,25 моль/л      4) 13 моль/л.

5. 6 г мочевины растворили в 500 г воды. Рассчитать молярную концентрацию полученного раствора?

1) 0,2 моль/кг      2) 0,155 моль/кг      3) 15,5 моль/кг      4) 0,0526 моль/кг.

6. На нейтрализацию 31 см<sup>3</sup> 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 см<sup>3</sup> раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Чему равна нормальность H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>?

1) 0,023 н.      2) 0,046 н.      3) 0,92 н.      4) 0,0125 н.

7. Сколько граммов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O нужно взять для приготовления 100 мл 0,1М раствора карбоната натрия?

1) 1 г      2) 2,86 г      3) 0,625 г      4) 16,25 г.

8. Из 700 г 60%-ной серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна процентная концентрация оставшегося раствора?

1) 84 %,      2) 168 %,      3) 42 %,      4) 21 %.

9. Смешали 10 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора HNO<sub>3</sub> (пл. 1,056 г/см<sup>3</sup>) и 100 см<sup>3</sup> 30%-ного раствора HNO<sub>3</sub> (пл. 1,184 г/см<sup>3</sup>). Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

1) 28,38 %,      2) 56,76 %,      3) 14,19 %,      4) 112 %.

10. Вычислите мольную долю хлорида натрия в системе, которая состоит из 0,2 моль NaCl и 8 моль воды?

1) 28,38 %,      2) 6,76 %,      3) 4,19 %,      4) 2,4 %.

## Приложение 2

Таблица – Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	T, °C	K <sub>нест</sub>	Комплексный ион	T, °C	K <sub>нест</sub>
[AgCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	25	1,76·10 <sup>-5</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	25	1,0·10 <sup>-31</sup>
[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	30	9,3·10 <sup>-8</sup>	[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	25	1,0·10 <sup>-24</sup>
[Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	20	2,5·10 <sup>-14</sup>	[HgI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	25	1,46·10 <sup>-30</sup>
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	25	1,4·10 <sup>-19</sup>	[MgЭДТА] <sup>2-</sup>	20	2,4·10 <sup>-9</sup>
[Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	25	2,8·10 <sup>-6</sup>	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	25	1,13·10 <sup>-3</sup>
[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	25	4·10 <sup>-10</sup>	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	25	2·10 <sup>-9</sup>
[Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	30	2,14·10 <sup>-13</sup>	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	25	1,8·10 <sup>-14</sup>
[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	25	9,6·10 <sup>-29</sup>	[CaЭДТА] <sup>2-</sup>	20	2,58·10 <sup>-11</sup>

Локальный электронный методический материал

Елена Васильевна Кочановская

## ХИМИЯ

Редактор С. Кондрашова  
Корректор Т. Звада

Уч.-изд. л. 6,9. Печ. л. 5,9.

Издательство федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Калининградский государственный технический университет».  
236022, Калининград, Советский проспект, 1