

БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**Р.Ф. ХАЛИМОВ, Р.А. НУРУШЕВ, Н.Г. КАЛЕГИНА,
Г.Ю. НУРИЕВА, Г.Б. ШАБАЕВА**

**ПРАКТИКУМ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

(Учебное пособие)

Уфа
Издательство БГАУ
2011

УДК 541.1/.18(07)
ББК 24 (Я7)
Х 60

Печатается по решению Редакционно-издательского совета БашГАУ

Авторы: *Р.Ф. Халимов, Р.А. Нурушев, Н.Г. Калегина,
Г.Ю. Нуриева, Г.Б. Шабаева*

Рецензент: Э.М. Курамшин, доктор химических наук, профессор

Уфимского государственного нефтяного технического университета

Х 60 Практикум по неорганической химии. Учебное пособие /Р.Ф. Халимов, Р.А. Нурушев, Н.Г. Калегина, Г.Ю. Нуриева, Г.Б. Шабаева. – Уфа: БашГАУ, 2011. – с.

ISBN

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями, предъявляемыми ГОС ВПО 2000 года по направлениям «Производство продуктов питания из растительного сырья», «Технология сырья и продуктов животного происхождения», «Агрономия» и специальностям «Ветеринария», «Зоотехния», «Лесное хозяйство». Каждый раздел практикума включает краткое теоретическое введение, экспериментальную часть, вопросы для контроля и список литературы. В экспериментальной части приведены подробные методики выполнения работ и расчетов.

УДК 541.1/18(07)
ББК 24(Я7)

ISBN © Халимов Р.Ф., Нурушев Р.А., Калегина Н.Г., Нуриева Г.Ю., Шабаева Г.Б.
© Башкирский государственный аграрный университет, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
1 Эквивалент веществ.....	7
1.1 Определение эквивалентной массы карбоната кальция.....	10
2 Растворы.....	16
2.1 Приготовление раствора с заданной массовой долей ($\omega\%$).....	19
2.2 Приготовление раствора молярной и нормальной концентрации.....	19
3 Электролитическая диссоциация.	24
3.1 Зависимость степени диссоциации от природы электролитов.....	29
3.2 Реакции ионов с образованием осадка.....	30
3.3 Реакции ионов с образованием слабого электролита.....	30
3.4 Реакции амфотерных электролитов.....	30
4 Гидролиз солей.....	34
4.1 Влияние природы соли на реакцию среды.....	41
4.2 Влияние температуры на степень гидролиза.....	41
4.3 Влияние разбавления раствора на степень гидролиза.....	41
4.4 Влияние реакции среды на степень гидролиза (обратимость гидролиза).....	41
4.5 Необратимый гидролиз.....	41
5 Окислительно-восстановительные реакции.....	45
5.1 Окислительно-восстановительные процессы в реакциях замещения.....	49
5.2 Окислительные свойства хлорной воды.....	49
5.3 Восстановительные свойства сероводорода.....	49
5.4 Окислительные свойства перманганата калия в различных средах.....	50
5.5 Восстановительные и окислительные свойства серной кислоты и ее солей - сульфитов.....	50
5.6 Восстановительные и окислительные свойства азотистой кислоты и ее солей - нитритов.....	50
5.7 Окислительные и восстановительные свойства пероксида водорода.....	50
5.8 Окислительные свойства азотной кислоты.....	51
5.9 Окислительные свойства концентрированной серной кислоты.....	51

6	Комплексные соединения.....	57
6.1	Получение комплексных катионов и анионов.....	61
6.2	Комплексные соединения в реакциях обмена.....	61
6.3	Устойчивость комплексных соединений в различных растворителях....	62
6.4	Образование внутрикомплексных соединений.....	62
6.5	Диссоциация комплексных соединений.....	62
7	Жесткость воды.....	65
7.1	Определение временной жесткости воды.....	67
7.2	Определение общей жесткости воды комплексометрическим методом.	68
8	Равновесные электродные процессы.....	71
8.1	Определение рН раствора с неизвестным значением концентрации ионов H^+	74
8.2	Составление буферного раствора с заданным значением рН и определение его буферной емкости.....	75
9	Химическая кинетика.....	78
9.1	Влияние концентрации на скорость химической реакции.....	82
9.2	Зависимость скорости реакции от температуры.....	83
9.3	Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие.....	84
10	Общая характеристика р-элементов IIIA и IVA групп.....	87
10.1	Действие кислот на алюминий.....	92
10.2	Пассивирование алюминия.....	92
10.3	Действие щелочи на алюминий.....	92
10.4	Свойства гидроксида алюминия.....	93
10.5	Гидролиз солей алюминия.....	93
10.6	Разложение сульфида алюминия.....	93
10.7	Взаимодействие свинца с кислотами.....	93
10.8	Взаимодействие свинца со щелочью.....	93
10.9	Малорастворимые соли свинца (II).....	94
11	Общая характеристика элементов VIIIB группы.....	96

11.1	Получение гидроксидов металлов.....	99
11.2	Окислительные свойства иона железа (III).....	100
11.3	Образование роданитного комплекса кобальта (II).....	100
12	Общая характеристика элементов VIB группы.....	102
12.1	Получение соединений хрома (II).....	104
12.2	Получение гидроксида хрома (II)	105
12.3	Получение и свойства гидроксида хрома (III)	105
12.4	Гидролиз солей хрома (III).....	105
12.5	Окислительные свойства дихроматов.....	105
13	Общая характеристика элементов IB группы.....	108
13.1	Получение и свойства гидроксида меди (II).....	110
13.2	Гидролиз солей меди (II)	110
13.3	Гидролиз сульфата меди (II)	111
13.4	Окислительные свойства иона меди (II).....	111
14	Очистка неорганических веществ перекристаллизацией.....	113
14.1	Очистка кристаллического тетрабората натрия (буры).....	114
15	Качественное определение pH водных растворов электролитов.....	117
15.1	Определение среды водных растворов электролитов с помощью кислотно-основных индикаторов.....	123
16	Фотоэлектроколориметрия.....	126
16.1	Определение ионов меди в растворе.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Составной частью курса химии в высшей школе являются лабораторные занятия, без которых нельзя обучить студентов основам химии.

Опыт преподавания общей и неорганической химии для студентов нехимических специальностей показал, что в этом курсе должны находить отражение элементы количественного анализа, в особенности, если этот курс является единственной химической дисциплиной, изучаемой студентами.

Каждой лабораторной работе предшествует краткое теоретическое введение, в нем содержатся все необходимые для выполнения данной работы сведения. Успешное выполнение лабораторных работ по общей и неорганической химии предполагает предварительную самостоятельную работу студента, которая включает следующие этапы:

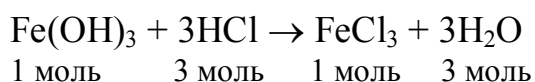
- 1) ознакомление с кратким теоретическим материалом по лабораторной работе, который включает минимум информации, необходимой для выполнения данной работы;
- 2) более глубокое изучение теоретического материала по учебнику согласно приведенным ссылкам;
- 3) изучение экспериментальной части лабораторной работы, а также методики выполнения самой лабораторной работы и обработки полученных результатов;
- 4) организация рабочего места для выполнения лабораторной работы;
- 5) подготовка заготовки отчета, которая включает тему лабораторной работы, цель работы, перечень приборов и реактивов, описание хода работы и формы таблиц.
- 6) особое внимание надо уделять мерам предосторожности, предотвращения несчастных случаев.

Лабораторная работа считается полностью завершенной, если по данной работе сдан коллоквиум, выполнена сама работа и защищен отчет.

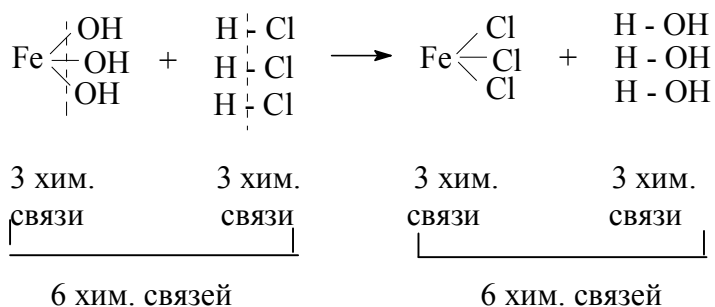
1 ЭКВИВАЛЕНТ ВЕЩЕСТВ

Эквивалент – одно из стехиометрических понятий химии, указывает на равноценность количественных отношений исходных и образующихся веществ в химической реакции. Такая равноценность обуславливается равенством числа разрывающихся химических связей в исходных веществах и образующихся - в продуктах.

Пример:



В графической форме:



1 моль $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCl , FeCl_3 и HON содержат различное число реакционно - способных химических связей и в этом смысле указанные количества этих веществ не равноценны, не эквивалентны. Реакция произойдет, если на 3 разрывающиеся химические связи в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ будет приходиться 3 связи в HCl , что соответствует 3HCl . Как показывает приведенное выше уравнение, равноценными (другими словами, эквивалентными) по числу связей ($n_{\text{х.св.}}$) будут $1\text{Fe}(\text{OH})_3$, 3HCl , 1FeCl_3 , 3HON . Эквивалентными будут и такие доли молекул веществ, которые соответствуют возможности образования одной химической связи. Для 1 моля сложного вещества эта доля определит 1 моль-экв.

$$1 \text{ моль - экв.} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{х.св.}}} \quad (1)$$

Масса одного моль – эквивалента сложного вещества, называемая молярной массой эквивалента, равна:

$$M_{\text{э}} = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}} \quad (2)$$

где M – молярная масса вещества;

$n_{\text{х.св.}}$ – количество образующихся химических связей.

В рассматриваемой реакции:

$$1 \text{ моль-экв. Fe(OH)}_3 = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{ОН}^-}} = \frac{1}{3} \text{ моль}$$

где $n_{\text{ОН}^-}$ – количество ОН-групп в молекуле гидролиза

$$M_{\text{э}}(\text{Fe(OH)}_3) = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{M}{n_{\text{ОН}^-}} = \frac{107 \text{ г / моль}}{3} = 35,6(6) \text{ г / моль} - \text{ экв.}$$

$$1 \text{ моль-экв. HCl} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{H}^+}} = 1 \text{ моль}$$

где n_{H^+} – количество водорода в молекуле кислоты

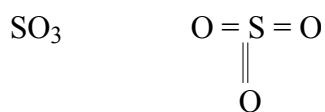
$$M_{\text{э}}(\text{HCl}) = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{M}{n_{\text{H}^+}} = \frac{36,5 \text{ г / моль}}{1} = 36,5 \text{ г / моль} - \text{ экв.}$$

Таким образом, число реакционноспособных химических связей в зависимости от состава и строения вещества можно выразить более конкретно:

Типы соединений	$n_{\text{х.св.}}$ равно
Кислоты	n_{H^+} - число катионов водорода
Основания	$n_{\text{ОН}^-}$ - число анионов гидроксила
Соли	$n_{\text{кт}} \cdot Z_{\text{кт}} = n_{\text{ан}} \cdot Z_{\text{ан}}$ n – число ионов; Z – заряд иона
Оксиды	$n_{\text{элемент}} \cdot Z_{\text{элемент}} = n_{\text{O}} \cdot Z_{\text{O}}$ n – число атомов элементов; Z – степень окисления элементов

Эквивалентными являются также элементы или группы элементов (катионы и анионы в электролитах), образующие одно вещество.

Примеры:



1S и 3O эквивалентны, так как число химических связей серы

$$n(\text{S}) \cdot B(\text{S}) = 1 \cdot 6 = 6 \quad \text{равно числу связей кислорода} \quad n(\text{O}) \cdot B(\text{O}) = 3 \cdot 2 = 6$$

где $B(\text{S})$ и $B(\text{O})$ соответственны валентности серы и кислорода

$$1 \text{ моль-экв S} = \frac{1 \text{ моль}}{B} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{1}{6} \text{ моль}$$

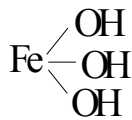
$$M_{\text{Э}}(\text{S}) = \frac{M}{B} = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{32 \text{ г/моль}}{6} = 5,3 \text{ г/моль-экв}$$

где $M_{\text{Э}}(\text{S})$ = молярная масса эквивалента серы

$$1 \text{ моль-экв O} = \frac{1 \text{ моль}}{B} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{1}{2} \text{ моль}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{O}) = \frac{M}{B} = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{16 \text{ г/моль}}{2} = 8 \text{ г/моль-экв}$$

2 В соединении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ эквивалентными будут 1Fe^{3+} и 3OH^- , так как объединяют эти частицы в одно вещество общие химические связи:



$$n_{\text{х.св.}} = n_{\text{Fe}^{3+}} \cdot Z_{\text{Fe}^{3+}} = n_{\text{OH}^-} \cdot Z_{\text{OH}^-} = 3$$

Значения масс эквивалентов сложных веществ можно выразить через

массы эквивалентов составляющих. Заменяя в выражении $M_{\text{Э}} = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}}$ моляр-

ную массу (M) на численно равную относительную молекулярную (M_r), молярную массу эквивалента ($M_{\text{Э}}$) – на эквивалентную (Э), получим:

$$\text{Э} = \frac{M_r}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{M_r(\text{Kt}) + M_r(\text{An})}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{M_r(\text{Kt})}{n_{\text{х.св.}}(\text{Kt})} + \frac{M_r(\text{An})}{n_{\text{х.св.}}(\text{An})} = M_{\text{Э}}(\text{Kt}) + M_{\text{Э}}(\text{An})$$

где $M_{\text{Э}}(\text{Kt})$ и $M_r(\text{An})$ – молярная масса катиона и аниона;

$n_{\text{х.св.}}(\text{Kt})$ и $n_{\text{х.св.}}(\text{An})$ – количество химических связей катиона и аниона;

$M_{\text{Э}}(\text{Kt})$ и $M_r(\text{An})$ – молярные массы эквивалентов катиона и аниона.

Эквивалентность реагирующих и образующихся веществ отражает закон эквивалентов, которому можно придать различные математические выражения:

$$1) n_{\text{Э},1} = n_{\text{Э},2} = n_{\text{Э},3} = \dots \quad (3)$$

$n_{\text{Э}}$ – число моль-эквивалентов

$$n_{\text{э}} = \frac{m}{M_{\text{э}}} \quad (4)$$

$$n_{\text{э}} = \frac{V}{V_{\text{э}}} \quad (5)$$

m – масса; V – объем; $V_{\text{э}}$ – объем одного моль-эквивалента

$$2) \frac{m_1}{M_{\text{э},1}} = \frac{m_2}{M_{\text{э},2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э},1}}{M_{\text{э},2}} \quad (6)$$

$$3) \frac{m_1}{M_{\text{э},1}} = \frac{V_2}{V_{\text{э},2}} \quad \text{или} \quad \frac{m_1}{V_2} = \frac{M_{\text{э},1}}{V_{\text{э},2}} \quad (7)$$

Объем 1 моль-эквивалента газов имеет различные значения:

$$1 \text{ моль-экв. } H_2 = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{н}} \cdot V_{\text{н}}} = \frac{1}{2} \text{ моль}$$

1 моль H_2		22,4 л	x = 11,2 л
1 моль-экв \rightarrow 1/2 моль		x л	

$$V_{\text{э}}(H_2) = \frac{V}{n_{\text{э}}} = \frac{11,2 \text{ л}}{1 \text{ моль-экв}} = 11,2 \frac{\text{л}}{\text{моль-экв}}$$

$$1 \text{ моль-экв. } O_2 = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{о}} \cdot V_{\text{о}}} = \frac{1 \text{ моль}}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4} \text{ моль}$$

1 моль O_2		22,4 л	x = 5,6 л
1 моль-экв \rightarrow 1/4 моль		x л	

$$V_{\text{э}}(O_2) = \frac{V}{n_{\text{э}}} = \frac{5,6 \text{ л}}{1 \text{ моль-экв}} = 5,6 \frac{\text{л}}{\text{моль-экв}}$$

Лабораторная работа №1

1.1 Определение эквивалентной массы карбоната кальция

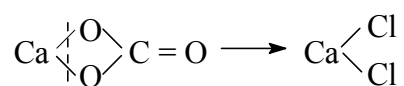
Цель работы: ознакомиться с действием закона эквивалентов на примере реакции карбоната кальция с соляной кислотой.

Задачи:

- 1) научиться грамотно использовать химическую посуду;
- 2) освоить метод титрования;
- 3) сделать оценку точности эксперимента.

Реактивы навеска $\text{CaCO}_3 \approx 0,4$ г;
и оборудование: титрованный раствор HCl (1н);
 индикатор метилоранж;
 бюретка на 25 мл;
 цилиндр на 10 мл;
 коническая колба на 100 мл;
 воронка.

Определение карбонатной массы карбоната кальция основана на реакции:



число разрывающихся в реакции химических связей $n_{\text{х.св.}} = 2$.

Теоретическое значение эквивалентной массы карбоната кальция:

$$\text{Э} (\text{CaCO}_3), \text{ теор.} = \frac{Mr(\text{CaCO}_3)}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{Mr(\text{CaCO}_3)}{n_{\text{кт}} \cdot Z_{\text{кт}}} = \frac{100}{1 \cdot 2} = 50$$

Экспериментально реакцию проводят методом титрования. Титрование – процесс постепенного приливания одного раствора к другому до точки эквивалентности, т.е. до окончания реакции, когда оба вещества провзаимодействовали в точном соответствии с уравнением реакции, следовательно - в соответствии и с законом эквивалентов.

В коническую колбу для титрования поместите навеску CaCO_3 , взятую на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, прилейте ≈ 10 мл дистиллированной воды, отмерив этот объем мерным цилиндром, сюда же добавьте 1 каплю индикатора метилоранжа, все тщательно перемешайте. Бюретку промойте водопроводной водой, ополосните сначала дистиллированной водой, затем – небольшим объемом 1н. раствора HCl . Заполните бюретку 1н. раствором HCl , установите уровень жидкости в бюретке на нулевом делении по нижнему мениску.

В колбу с CaCO_3 из бюретки прилейте примерно 5-6 мл 1н. HCl , перемешайте до полного исчезновения розовой окраски. Далее, HCl добавляйте медленно, по каплям, тщательно взбалтывая содержимое колбы до перехода розовой окраски раствора в желтую после каждой капли. Если розовая окраска не исчезает после взбалтывания в течение 1-2 мин., значит произошло полное растворение CaCO_3 . Запишите объем кислоты HCl , пошедшей на реакцию.

Расчеты

Закон эквивалентов для данной реакции:

$$\frac{m(\text{CaCO}_3)}{m(\text{HCl})} = \frac{\mathcal{E}(\text{CaCO}_3), \text{экспер.}}{\mathcal{E}(\text{HCl})} \quad \mathcal{E}(\text{CaCO}_3), \text{экспер.} - ?$$

$$m(\text{CaCO}_3) - \text{навеска (г), дана; } \mathcal{E}(\text{HCl}) = \frac{Mr}{n_{\text{H}^+}} = \frac{36,5}{1} = 36,5$$

$$M_3(\text{HCl}) = 36,5 \frac{\text{г}}{\text{моль} - \text{экв.}}$$

1 л 1н. раствора кислоты содержит 1 моль-экв. HCl , масса которого

$$m = n_3 \cdot M_3 = 1 \text{ моль-экв.} \cdot 36,5 \frac{\text{г}}{\text{моль} - \text{экв.}} = 36,5 \text{ г}$$

Масса кислоты вступившей в реакцию с CaCO_3 будет равна:

$$m(\text{HCl}) = \frac{36,5 \text{ г} \cdot V_{\text{мл}}}{1000 \text{ мл}} = 0,0365 \cdot V(\text{г})$$

Подставив числовые значения $m(\text{CaCO}_3)$, $m(\text{HCl})$, $\mathcal{E}(\text{HCl})$ в выражение закона эквивалентов, рассчитайте величину $\mathcal{E}(\text{CaCO}_3), \text{экспер.}$ Сопоставьте значение $\mathcal{E}(\text{CaCO}_3), \text{экспер.}$ с теоретическим значением, определите абсолютную и относительную ошибки эксперимента.

$$\text{Абсолютная ошибка} \quad \Delta = | \mathcal{E}_{\text{эксп.}} - \mathcal{E}_{\text{теор.}} |$$

$$\text{Относительная ошибка} = \frac{\Delta \cdot 100\%}{\mathcal{E}_{\text{теор.}}}$$

При качественном выполнении эксперимента относительная ошибка не превышает 0,5 – 1%.

Упражнения и задачи

1) Какие элементы таблицы периодической системы во всех соединениях будут иметь постоянное значение эквивалентной массы? Какими выражениями можно определить эти значения:

а) $\mathcal{E} = Ar$ б) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{2}$ в) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{3}$ г) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{4}$

д) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{5}$ е) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{6}$ ж) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{7}$

2) Рассчитайте значения эквивалентных масс элемента хлора в соединениях:

а) HCl б) HClO в) HClO_2 г) HClO_3 д) HClO_4

3) Эквивалентная масса трехвалентного элемента равна 9. Определите элемент.

4) Эквивалентная масса серы в ее соединении с кислородом равна 5,33. Составьте химическую формулу оксида.

5) Определите соотношение между моль-эквивалентом и молем для следующих веществ:

а) меди (II) б) железа (III) в) уксусной кислоты

г) гидроксида алюминия д) фосфата кальция е) фосфата калия

6) Сколько моль-эквивалентов составляют:

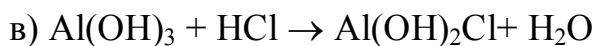
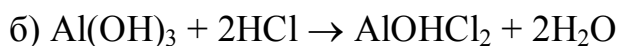
а) 9,9 г гидроксида цинка; б) 34,2 г сульфата алюминия;

в) 980 г серной кислоты; г) 12,6 г азотной кислоты.

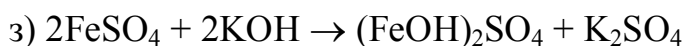
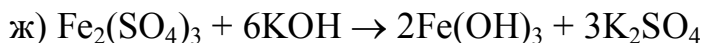
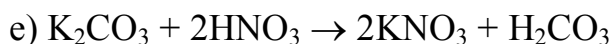
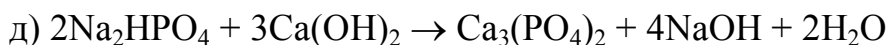
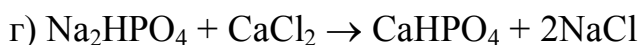
7) В мерной колбе на 1 л растворили 80 г гидроксида натрия. Сколько моль – эквивалентов NaOH это составляет?

8) 1 л раствора сульфата меди (II) должен содержать 0,5 моль – эквивалентов этого вещества. Сколько граммов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 100 мл такого раствора?

9) Определите моль – эквивалент $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакциях:



10) Чему равен моль – эквивалент исходных солей в реакциях:



11) На нейтрализацию 4,9 г кислоты идет 4 г гидроксида натрия. Определите эквивалентную массу кислоты.

12) Вычислите эквивалентную массу основания, из 5 г которого 0,35 г вступает в реакцию нейтрализации.

13) Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58% кислорода. Вычислите молярную массу эквивалента, молярную и атомную массы этого элемента.

14) На нейтрализацию 9,797 г ортофосфорной кислоты израсходовано 7,998 г гидроксида натрия. Вычислите моль – эквивалент, молярную массу эквивалента и основность кислоты в этой реакции. На основании расчета напишите уравнение реакции.

15) 1 г двухвалентного металла вытесняет 0,921 л (н.у.) водорода. Вычислите молярную массу эквивалента металла, назовите его.

16) На сжигание 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента металла.

17) Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определите эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода (н.у.).

18) Из 1 г карбоната некоторого металла можно получить 1,64 г его нитрата. Определите эквивалентную массу металла.

Библиография

1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия.—М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд и др.; - М.: Высшая школа, 2000.

2 РАСТВОРЫ

Содержание растворенного вещества (**р.в.**) в растворе (**р-р**) можно выразить либо безразмерными единицами – долями или процентами, либо величинами размерными – концентрациями. В таблице приведены некоторые способы выражения состава растворов:

Способ выражения содержания р.в. в р-ре	Обозначения и единицы измерения		Математические выражения	Размерности
	р.в.	р-ра		
Массовая доля, ω	m-масса (г, кг...)	m=100 единиц массы (г, кг...)	$\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}} \cdot 100\% \text{ или}$ $\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}}$	% -
Молярная концентрация или молярность, C_M	n_M – число молей	V=1л	$C_M = \frac{n_M}{V_{(л)}} = \frac{m}{M \cdot V_{(л)}}$ $C_M = \frac{m \cdot 1000(мл / л)}{M \cdot V(мл)}$ <p>M – молярная масса, г/моль</p>	$\frac{\text{моль}}{\text{л}} \leftrightarrow M$
Эквивалентная концентрация или нормальность C_N, N	$n_э$ -число моль-эквивалентов	V=1л	$C_N = \frac{n_э}{V_{(л)}} = \frac{m}{M_э \cdot V_{(л)}}$ $C_N = \frac{m \cdot 1000(мл / л)}{M_э \cdot V(мл)}$ <p>$M_э$–молярная масса эквивалента; г/моль-экв.</p>	$\frac{\text{моль-экв}}{\text{л}} \leftrightarrow n$
Титр, T	m-масса, г	V=1мл	$T = \frac{m_{p.в.}}{V_{p-ра(мл)}}$	$\frac{г}{мл}$

Решение задач на переход от одного способа выражения состава раствора к другому основано на использовании математических соотношений между различными единицами измерения компонентов растворов:

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad n_M = \frac{m}{M} \qquad n_э = \frac{m}{M_э}$$

Пример 1

$$C_M \rightarrow \omega; \quad C_H \rightarrow \omega$$

1) Найти массу 1 л раствора (1 л = 1000 мл)

$$m_{p-ра} = \rho \cdot V = \rho \cdot 1000$$

2) Определить массу растворенного вещества в 1 л раствора

$$m_{p.в.} = C_M \cdot M \cdot V_{p-ра}; \quad m_{p.в.} = C_H \cdot M_{\text{э}} \cdot V_{p-ра}$$

$$V_{p-ра} = 1 \text{ л}$$

3) Вычислить массовую долю растворенного вещества

$$\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

Пример 2

$$\omega \rightarrow C_M; \quad \omega \rightarrow C_H$$

1) Найти массу 1 л раствора (см. пример 1)

2) Определить массу растворенного вещества в 1 л раствора

$$\omega = \frac{m_{p.в.}}{m_{p-ра}} \Rightarrow m_{p.в.} = \omega \cdot m_{p-ра}$$

3) Вычислить число молей (моль-экв) растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. C_M (C_H):

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V_{p-ра}}; \quad C_H = \frac{m}{M_{\text{э}} \cdot V_{p-ра}};$$

$$V_{p-ра} = 1 \text{ л}$$

Пример 3

$$C_M \leftrightarrow C_H$$

$$1 \text{ моль-экв} \quad \text{---} \quad \frac{1 \text{ моль}}{n}$$

$$C_H \frac{\text{моль-экв}}{\text{л}} \quad \text{---} \quad C_M \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$C_H = C_M \cdot n$$

$$C_M = \frac{C_H}{n}$$

n – число реакционноспособных химических связей в веществе (см. тему «Эквивалент», «Закон эквивалентов»).

Для реакций, протекающих в растворах, состав которых выражен эквивалентной концентрацией, закон эквивалентов можно записать так:

$$C_{Н,1} \cdot V_1 = C_{Н,2} \cdot V_2 \quad \text{или} \quad N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

V – объем раствора, мл или л;

C_H или N – нормальность раствора.

Это же выражение можно использовать в расчетах по приготовлению разбавленных растворов из более концентрированных и наоборот.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \text{отношение нормальных концентраций растворов обратно}$$

пропорционально отношению их объемов.

Эквивалентная концентрация растворов связана с его титром соотношением:

$$T = \frac{N \cdot M_{\text{э}}}{1000}$$

Лабораторная работа №2

Цель работы: научиться готовить растворы с различными способами выражения состава.

Задачи:

- 1) сделать расчеты и приготовить раствор в соответствии с полученным заданием;
- 2) определить плотность приготовленного раствора;
- 3) используя значение плотности раствора и метод интерполяции, определить массовую долю растворенного вещества в растворе.

Реактивы и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);

оборудование: технические весы, набор ареометров; пергаментная бумага или калька; коническая колба на 100 мл; мерная колба на 50 мл; мерные цилиндры на 50, 100мл; воронка; стеклянная палочка.

2.1 Приготовление раствора с заданной массовой долей ($\omega\%$)

1. Вычислить навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления раствора с заданным параметром ($m_{\text{р-ра}}$ и m_{CuSO_4} из таблицы 1), взвесить на технических весах с точностью до 0.01 г и перенести в коническую колбу.
- 2 Рассчитать объем дистиллированной воды, отмерить мерным цилиндром и перелить в колбу с навеской.
- 3 Осторожно и тщательно перемешать раствор до полного растворения навески.
- 4 Измерить ареометром плотность приготовленного раствора (ρ_x).
- 5 Используя данные таблицы 1 и метод интерполяции определить точное процентное содержание ω_x (CuSO_4) в приготовленном растворе. Сравнить полученную величину с заданной.
- 6 Рассчитать молярность и нормальность приготовленного раствора.

2.2 Приготовление раствора молярной и нормальной концентраций

- 1 Рассчитать навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, соответствующую заданию, отвесить на технических весах с точностью до 0,01 г, перенести с помощью воронки в мерную колбу заданного объема, тщательно смыть дистиллированной водой с воронки оставшуюся на ней соль.
- 2 В мерную колбу с навеской прилить небольшое количество дистиллированной воды для растворения навески.
- 3 После полного растворения навески довести объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки по нижнему мениску, образуемому раствором. Раствор тщательно перемешать.
- 4 Перелить полученный раствор в цилиндр и измерить плотность приготовленного раствора..
5. Вычислить массовую долю (ω) полученного раствора.

Таблица 1 **Индивидуальные задания по приготовлению растворов различной концентрации**

№ п/п	$m_p, г$	$\omega\%$ $CuSO_4$	№ п/п	$V_p, мл$	$C_m,$ <i>моль/л</i>	№ п/п	$V_p, мл$	$C_n,$ <i>моль-экв/л</i>
1	50	6,00	2	50	0,10	3	50	0,20
4	50	5,50	5	50	0,15	6	50	0,30
7	50	5,00	8	50	0,20	9	50	0,40
10	50	4,50	11	50	0,22	12	50	0,45
13	50	4,00	14	50	0,25	15	50	0,50
16	50	3,50	17	50	0,30	18	50	0,60
19	50	3,00	20	50	0,35	21	50	0,70

Правила пользования ареометром

- 1) Цилиндр емкостью на 50 мл ополоснуть небольшим количеством приготовленного раствора.
- 2) Заполнить цилиндр определяемым раствором на $2/3$ объема.
- 3) Плавно опустить ареометр в раствор. То деление, до которого ареометр свободно погружается в жидкость, показывает значение плотности (ρ_x) раствора (отсчет производить по шкале сверху вниз по верхней части мениска раствора). Полученное значение ρ_x позволяет определить массовую долю ω_x растворенного вещества в растворе.

Таблица 2 **Плотность водных растворов $CuSO_4$**

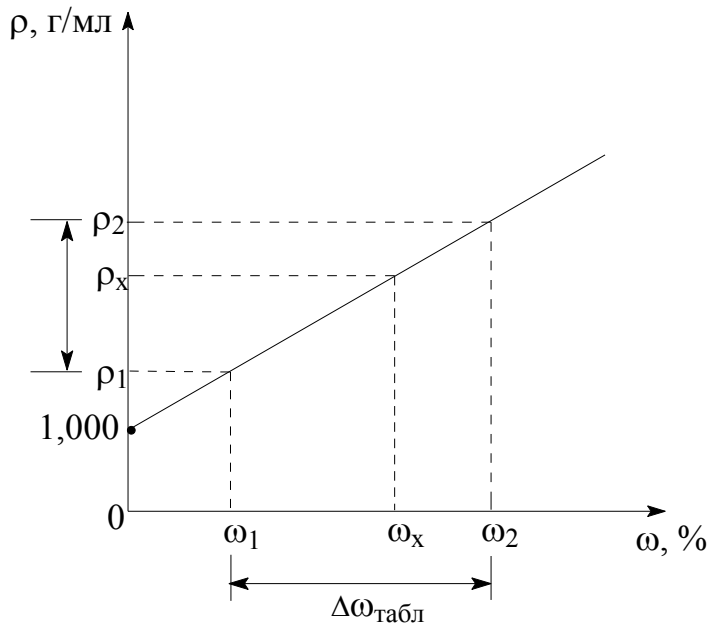
$\rho, г/мл$	$\omega\%$	$\rho, г/мл$	$\omega\%$
1,009	1	1,049	5
1,019	2	1,059	6
1,029	3	1,069	7
1,039	4	1,079	8

Таблица 3 **Плотность водных растворов Na_2CO_3**

$\rho, г/мл$	$\omega\%$	$\rho, г/мл$	$\omega\%$
1,009	1	1,049	5
1,019	2	1,059	6
1,029	3	1,069	7
1,039	4	1,079	8

Метод интерполяции

Данный метод применяется в случае, если в справочной таблице не окажется числового значения плотности, соответствующего приготовленному раствору. Для расчета используют значения, ближайšie по величине к приготовленному раствору: строится график $\rho = f(\omega\%)$, значения ρ и $\omega\%$ необходимо взять из таблицы 2 и 3. Затем, используя полученное значение ρ_x по графику определяем значение $\omega_x\%$.



$$\begin{array}{ccc} \rho_1 < & \rho_x < & \rho_2 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \omega_1 < & \omega_x < & \omega_2 \end{array}$$

$\rho_1, \rho_2, \omega_1, \omega_2$ - табличные значения;
 ρ_x - плотность приготовленного раствора;
 ω_x - массовая доля растворенного вещества в приготовленном растворе

1) $\Delta\rho_{\text{табл.}} = \rho_2 - \rho_1$

2) $\Delta\omega_{\text{табл.}} = \omega_2 - \omega_1$

3) $\Delta\rho_x = \rho_2 - \rho_x$

4) $\Delta\omega_x$ можно найти из пропорции:

$$\frac{\Delta\rho_{\text{табл.}}}{\Delta\rho_x} = \frac{\Delta\omega_{\text{табл.}}}{\Delta\omega_x} \quad \left| \quad \Delta\omega_x = \frac{\Delta\rho_x \cdot \Delta\omega_{\text{табл.}}}{\Delta\rho_{\text{табл.}}}\right.$$

5) $\Delta\omega_x = \omega_2 - \omega_x \Rightarrow \omega_x = \omega_2 - \Delta\omega_x$

Упражнения и задачи

1) Сколько воды и хлорида калия надо взять, чтобы приготовить 250 мл 20%-го раствора ($\rho=1,133$ г/мл).

2) К 500 мл воды добавили 20 граммов гидроксида калия. Определите %-ное содержание вещества в растворе.

- 3) Сколько граммов глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 300 граммов 2,5%-го раствора Na_2SO_4 ?
- 4) Вычислите молярность и нормальность раствора, в 500 мл которого содержится 50 граммов сульфата аммония.
- 5) Сколько граммов нитрата бария надо взять для приготовления:
- а) 250 мл 0,05М раствора б) 500 мл 0,05н раствора
- 6) Чему равны нормальность и молярность 16%-го раствора сульфата магния ($\rho_{\text{р-ра}}=1,17$ г/мл).
- 7) На нейтрализацию 40 мл раствора щелочи пошло 24 мл 0,5н раствора серной кислоты. Какова нормальность раствора щелочи?
- 8) Сколько мл воды нужно прибавить к 0,5л 1,5н раствора HCl для получения 0,5н раствора?
- 9) Какой объем 2%-го раствора карбоната натрия ($\rho_{\text{р-ра}}=1,19$ г/мл) потребуется для приготовления: а) 1л 0,05М раствора б) 1л 0,05н раствора?
- 10) Смешали 200 граммов 10%-го раствора и 300 граммов 20%-го раствора некоторого вещества. Каково %-ное содержание этого вещества в полученном растворе.
- 11) К 1 л воды прибавлено 100 мл 72%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,43$ г/мл). Чему равно %-ное содержание кислоты в полученном растворе?
- 12) Сколько граммов сульфата натрия вступит в реакцию с 50 мл 0,2М раствора гидроксида бария?
- 13) Смешали 50 мл 1М раствора нитрата серебра и 20 мл 1,5М раствора хлорида натрия. Какое вещество и в каком количестве взято в избытке?
- 14) Вычислите массовую долю гидроксида кальция в растворе, полученном растворением 2,5 граммов металлического кальция в 200 мл воды.
- 15) Вычислите %-ное содержание серной кислоты в растворе, полученном растворением 20 граммов оксида серы (VI) в 100 мл воды.

Библиография

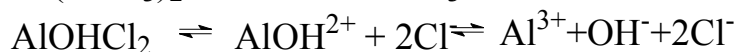
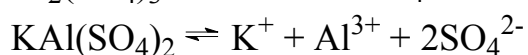
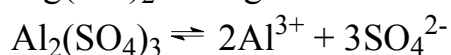
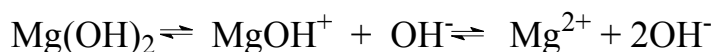
1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд.; - М.: Высшая школа, 2000 г.

3 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролиты – вещества, водные растворы и расплавы которых проводят электрический ток. К электролитам относятся кислоты, основания, соли.

Электролитическая диссоциация – процесс распада электролита на ионы под воздействием молекул растворителя.

Примеры:



Поскольку вещества электронейтральны, общее число положительных зарядов катионов равно общему числу отрицательных зарядов анионов.

По степени электролитической диссоциации (α) различают электролиты: сильные ($\alpha > 30\%$), средние ($2\% < \alpha < 30\%$), слабые ($\alpha < 2\%$).

Сильные электролиты:

- многие минеральные кислоты: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HClO₃, HMnO₄;
- основания щелочных и щелочноземельных металлов;
- почти все растворимые соли (исключения: HgCl₂, CdCl₂, CdI₂, Fe(CNS)₃ и некоторые другие);

Слабые электролиты:

- некоторые минеральные кислоты: H₂CO₃, H₂S, H₂SO₃, HNO₂, HClO;
- органические кислоты;
- H₂O;
- NH₄OH, основания большинства металлов (кроме щелочных и щелочноземельных).

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 – электролит средней силы.

По теории электролитической диссоциации все реакции электролитов в водных растворах являются реакциями между ионами. Такие реакции представляют в виде ионных уравнений. При составлении ионных уравнений реакций каждое вещество записывается в той форме, которая для данного равновесного состояния в растворе является преобладающей.

В виде ионов изображают только сильные растворимые электролиты, все остальные вещества (малодиссоциированные, малорастворимые, газообразные, а также неэлектролиты) записываются в молекулярном виде. Знак \downarrow при формуле вещества показывает, что это вещество удаляется из сферы реакции в виде осадка, знак \uparrow - в виде газа.

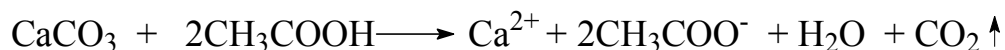
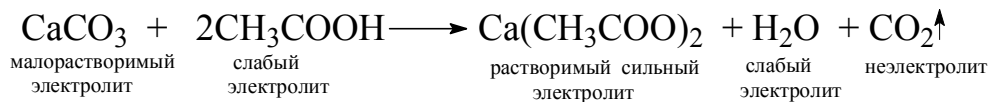
Сумма зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме зарядов правой части.

Составление уравнений реакций электролитов рекомендуется выполнять в определенной последовательности:

1. Составить молекулярное уравнение.
2. Определить природу исходных и образующихся веществ (сильный и слабый электролит, растворимый или малорастворимый).
3. Переписать уравнение, изобразив каждое вещество в соответствующей форме (в виде ионов – сильные электролиты, в виде молекул - все остальные вещества).
4. Сравнить состав реагирующих и образующихся частиц, выявить одинаковые, следовательно, не принимающие участия в реакции, ионы.
5. Исключить одинаковые ионы, написать сокращенное ионно – молекулярное уравнение.
6. Сделать вывод о возможности необратимого протекания реакции. Необратимо протекают реакции в направлении наибольшего связывания ионов с образованием осадков, газов, слабых электролитов и комплексных ионов.

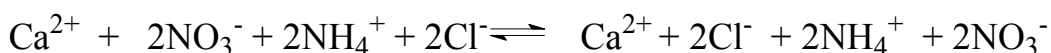
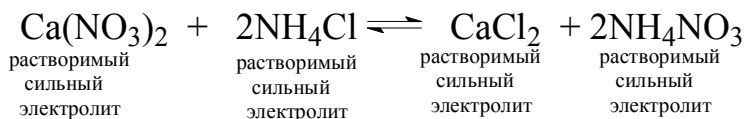
Если связывания ионов нет, то с точки зрения теории электролитической диссоциации реакция не происходит, но при выпаривании раствора образуется смесь из исходных веществ и продуктов их обмена.

Пример 1



Реакция идет в прямом направлении, т.к. H_2O более слабый электролит, чем CH_3COOH ($K_{\text{дисс.}, \text{H}_2\text{O}} = 1,80 \cdot 10^{-16} < K_{\text{дисс.}, \text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5}$), а CO_2 удаляется из сферы реакции в виде газа.

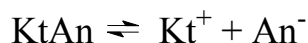
Пример 2



Реакция не происходит, так как нет связывания ионов.

Для количественной оценки поведения электролитов в водных растворах в зависимости от их природы используются различные характеристики (степень диссоциации α , константа диссоциации $K_{\text{дисс.}}$).

В водных растворах слабых электролитов устанавливается равновесие, для которого константа, называемая константой диссоциации, будет равна:



$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[\text{Kt}^+] \cdot [\text{An}^-]}{[\text{KtAn}]} \quad (1)$$

Из выражения (1) следует, что $K_{\text{дисс.}}$ будет иметь тем меньшее значение, чем меньше ионов в растворе, т.е. чем слабее электролит.

Степень диссоциации (α) – это отношение количества распавшихся на ионы молекул к общему количеству растворенных молекул.

Константа диссоциации зависит от природы электролита, от природы растворителя, от температуры и не зависит от концентрации, поэтому является более общей характеристикой, чем степень диссоциации. Константа и степень диссоциации связаны между собой законом разбавления Оствальда:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_{\text{м}} \quad (2)$$

где $C_{\text{м}}$ – молярная концентрация электролита

$$\text{Если } \alpha \ll 1, \text{ то } K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_{\text{м}} \approx \alpha^2 \cdot C_{\text{м}} \quad (3)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{C_{\text{м}}}} \quad (4)$$

Особенности поведения сильных электролитов в водных растворах связаны с их практически полной электролитической диссоциацией, образованием большого числа заряженных частиц – ионов, что приводит к сильному межмолекулярному взаимодействию и возникновению эффекта уменьшения числа ионов, участвующих в реакции, особенно с ростом концентрации ионов. Концентрация перестает быть мерой химической активности электролита. В этом случае скорость реакций сильных электролитов зависит не только от концентрации, но и от сил межмолекулярного и ион-дипольного взаимодействия. Чтобы учесть их влияние, вместо концентрации используют активность (a). Активность молекул или ионов – это их эффективная концентрация, в соответствии с которой вещество проявляет себя в химических или физических процессах:

$$a = f \cdot C_{\text{м}} \quad (5)$$

где f – коэффициент активности, выражает отклонение раствора с концентрацией $C_{\text{м}}$ от поведения очень разбавленного раствора, в котором отсутствует межмолекулярное взаимодействие.

Количественной характеристикой межмолекулярных электростатических взаимодействий является ионная сила (I):

$$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i \cdot Z_i^2) \quad (6)$$

где C_1, C_2, C_n, C_i – коэффициент ионов;

Z_1, Z_2, Z_n, Z_i – заряды ионов.

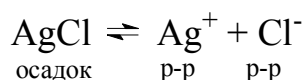
Значения коэффициентов активности приводятся в справочных таблицах.

Приближенно коэффициент активности ионов в разбавленных растворах можно вычислить:

$$\lg f = -0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{I} \quad (7)$$

Коэффициент активности, следовательно, и активность ионов будет тем меньше, чем больше ионная сила раствора.

Нерастворимые и малорастворимые электролиты характеризуются произведением растворимости (ПР).



В соответствии с законом действующих масс, в состоянии равновесия скорость прямой (\bar{v}) и обратной (\bar{v}) реакций, равны:

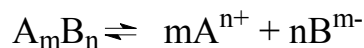
$$\bar{v} = \bar{k} \quad \bar{v} = \bar{k} \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$\text{В состоянии равновесия:} \quad \bar{v} = \bar{v} \quad \bar{k} = \bar{k} \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

$$K = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{ПР} \quad (8)$$

где K – константа равновесия..

В общем виде для равновесия:



$$\text{ПР} = [\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n \quad (9)$$

где m и n - число ионов, образующихся в результате диссоциации

1 моля электролитов, ПР – произведение растворимости электролитов.

При смешивании растворов электролитов осадок образуется, если произведение концентраций ионов превысит величину ПР.

В присутствии растворимых сильных электролитов усиливается межионное взаимодействие, увеличивается ионная сила раствора, уменьшаются коэффициенты активности ионов, действующая концентрация становится значительно меньше истинной. В таких случаях в выражении для ПР следует использовать произведение активностей:

$$ПР = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n \quad (10)$$

$$ПР = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n = ([A^{n+}] f_{A^{n+}})^m \cdot ([B^{m-}] f_{B^{m-}})^n = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n f^m(A^{n+}) f^n(B^{m-}) \quad (11)$$

Из выражения (12) следует, что в присутствии сильных электролитов концентрации ионов в растворе над осадком увеличиваются, т.е. увеличивается растворимость осадка (солевой эффект), а для его образования потребуется гораздо больше ионов, составляющих малорастворимый электролит:

$$[A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = \frac{ПР}{f^m(A^{n+}) \cdot f^n(B^{m-})} \quad (12)$$

Лабораторная работа №3

Цель работы: изучение химических свойств различных видов электролитов в водных растворах.

Задачи:

- 1) рассмотреть реакции электролитов в свете теории электролитической диссоциации;
- 2) отметить особенности поведения амфотерных электролитов.

Реактивы 2н. растворы HCl, CH₃COOH, NaOH или KOH,

и оборудование: 0,5н растворы NaCl, CaCl₂, NH₄Cl, ZnSO₄

или ZnCl₂, или Zn(NO₃)₂,

KClO₃, 0,1н раствор AgNO₃, металлический цинк,

штативы с пробирками, пробиркодержатель,

водяная баня, пинцет.

3.1 Зависимость степени диссоциации от природы электролита

В одну пробирку налейте 4-5 капель 2н раствора HCl, в другую – столько же 2н раствора CH₃COOH. В каждую пробирку опустите по одинаковому ку-

сочку цинка. Обе пробирки поместите в стакан с горячей водой (водяная баня). Наблюдайте выделение водорода и отметьте, в какой из пробирок водород выделяется более энергично, дайте объяснение. Происходящие реакции представьте молекулярными, полными и сокращенными ионно-молекулярными уравнениями.

3.2 Реакции ионов с образованием осадка

В три пробирки налейте по 2-3 капли растворов 0,5н NaCl, 2н HCl, 0,5н CaCl₂. В каждую пробирку добавьте по 2-3 капли раствора AgNO₃. Наблюдайте выпадение осадков. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Какое сокращенное ионно-молекулярное уравнение выражает сущность всех этих реакций? Прибавьте AgNO₃ к раствору KClO₃. Почему в этом случае не получается осадок?

3.3 Реакции ионов с образованием слабого электролита

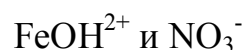
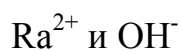
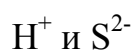
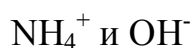
Налейте в пробирку 3-4 капли NH₄Cl и прилейте 3-4 капли NaOH или KOH. Нагрейте на водяной бане. Определите по запаху выделяющийся газ. Напишите уравнения реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной форме.

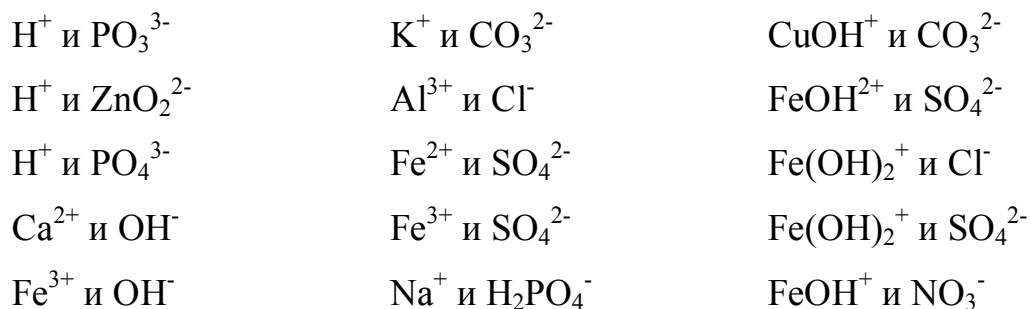
3.4 Реакции амфотерных электролитов

В пробирку налейте 2-3 капли ZnSO₄, добавьте 1-2 капли NaOH. Наблюдайте выпадение осадка. Встряхните содержимое пробирки, половину перенесите в другую пробирку. В одну из пробирок прилейте 2-3 капли 2н раствора HCl, в другую – 2-3 капли 2н раствора NaOH. Наблюдайте растворение осадка. Почему гидроксид цинка взаимодействует и с кислотой и со щелочью? Составьте молекулярные, полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций.

Упражнения и задачи

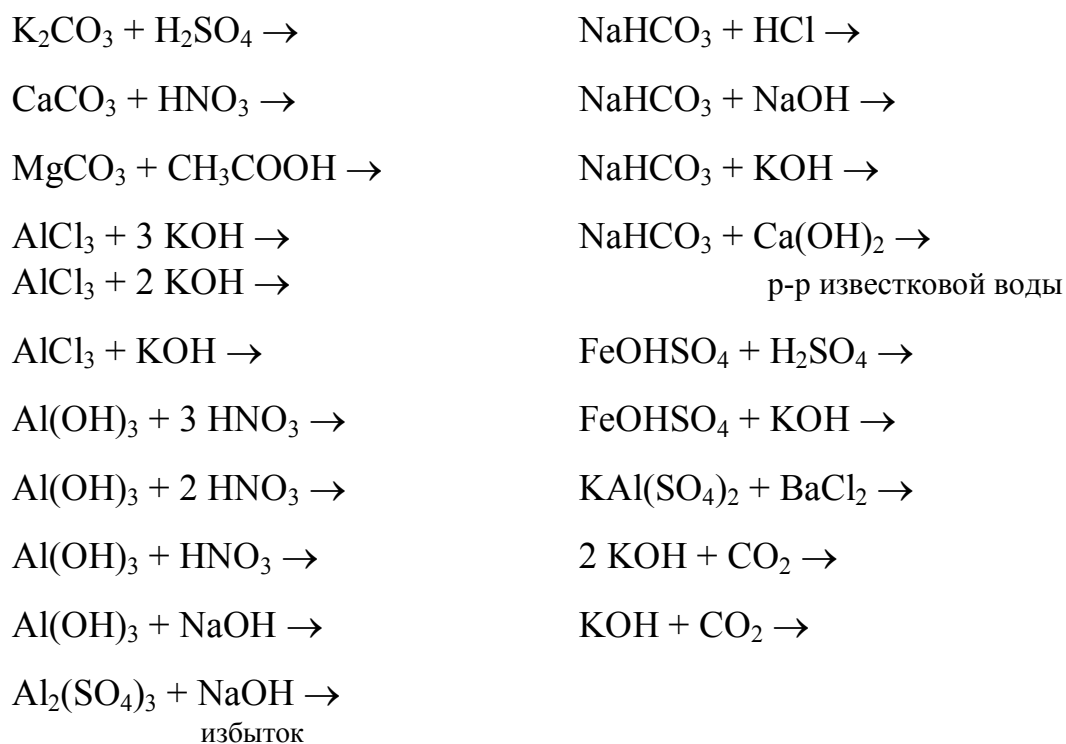
1) Составьте химические формулы электролитов, состоящих из ионов:



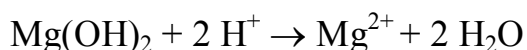
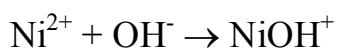
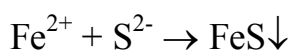


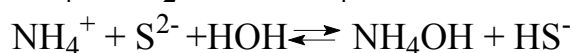
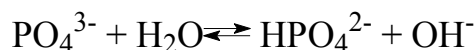
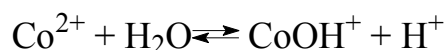
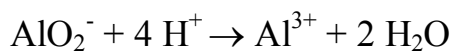
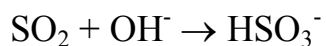
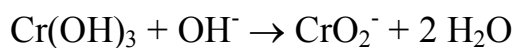
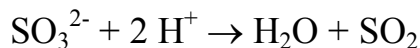
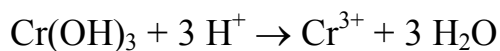
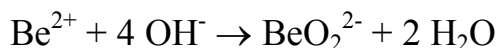
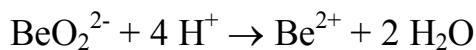
2) Напишите уравнения электролитической диссоциации следующих веществ: HNO_3 , HCN , CH_3COOH , H_2S , H_2CO_3 , H_3PO_4 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, KCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, BaCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, NaHSO_4 , $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$, NH_4HCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , MgOHCl , $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$, $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$, AlOHSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $(\text{Al}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$.

3) Напишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной форме уравнения реакций, протекающих между веществами:



4) Составьте молекулярные уравнения реакций, соответствующие сокращенным ионно-молекулярным:





5) Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций между гидроксидом калия и

- а) дихлоридом кобальта; б) карбонатом натрия; в) дигидроксидом олова;
г) дигидрофосфатом калия; д) гидрокосульфатом железа (II).

В каком случае реакция не происходит?

6) Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций между серной кислотой и

- а) гидроксидом алюминия; б) карбонатом калия;
в) дигидрокосульфатом алюминия; г) гидрокарбонатом калия;
д) хлоридом калия. В каком случае реакция не происходит?

7) Считая диссоциацию полной, вычислите концентрацию ионов:

- а) Fe^{3+} и SO_4^{2-} в 0,1 М растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;
б) H^+ в 0,002 н растворе H_2SO_4 ;
в) K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,5 М растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$;
г) OH^- в 0,05 М растворе NaOH ;
д) H^+ в 0,02 н растворе HNO_3 ;
е) OH^- в 0,001 н растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

8) Напишите выражения $K_{\text{дисс}}$ для ряда электролитов: NH_4OH , H_2S (I и II ступени), H_3PO_4 (I, II и III ступени), CH_3COOH .

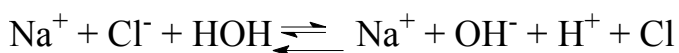
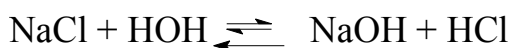
- 9) Вычислите $K_{\text{дисс}}$ CH_3COOH , если степень диссоциации ее в 0,1 н растворе равна 1,32%.
- 10) Вычислите степень диссоциации HF в ее 0,3 М растворе ($K_{\text{дисс}} = 7,4 \cdot 10^{-4}$).
- 11) Вычислите концентрацию ионов OH^- , степень диссоциации в 0,2 н. растворе NH_4OH ($K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
- 12) Учитывая только первую ступень диссоциации, вычислите концентрацию ионов H^+ в 0,02 М растворе H_2CO_3 .
- 13) Рассчитайте активность ионов водорода в 0,0025н растворе HCl , содержащем, кроме того, 0,10 моль/л NaCl .
- 14) Вычислите приближенные значения коэффициентов активности ионов NO_3^- , CO_3^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в растворе с ионной силой 0,0001.
- 15) Растворимость BaCO_3 равна $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите:
- а) концентрации ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} в моль/л и г/л;
- б) произведение растворимости BaCO_3 .
- 16) $\text{PP} (\text{CaSO}_4) = 6 \cdot 10^{-5}$. Выпадет ли осадок CaSO_4 , если смешаны равные объемы 0,2н. растворов CaCl_2 и Na_2SO_4 .

Библиография

1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд и др.; - М.: Высшая школа, 2000.

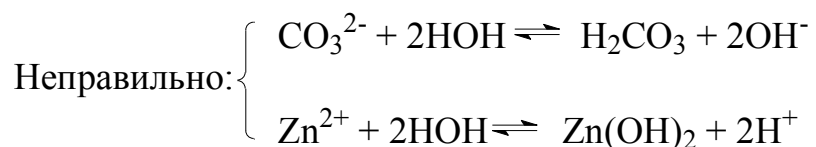
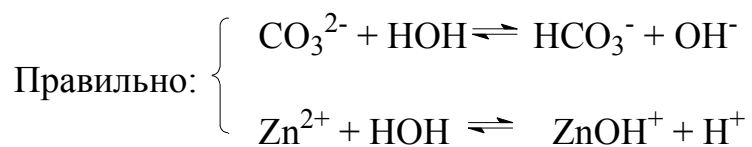
4 ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (кислот, оснований, кислых анионов, основных катионов) и сопровождающееся изменением рН среды, называется **гидролизом соли**. Из определения следует, что гидролизу подвергаются не все соли: если взаимодействие между ионами соли и молекулами воды не происходит, то гидролиз отсутствует.



Практически идет обратная реакция - нейтрализация, с образованием слабого электролита H_2O .

В этом состоит сходство гидролиза с другими обменными реакциями электролитов - кислот, оснований, солей. Отличия реакций солей с водой от их реакций с кислотами и щелочами связаны с электролитическими особенностями воды. Как и кислоты, вода образует при диссоциации H^+ - ионы и как щелочи – OH^- - ионы. Но и те и другие присутствуют в чистой воде в очень небольшой концентрации (10^{-7} моль/л). Поэтому гидролиз ионов соли происходит, во-первых, обратимо, кроме отдельных случаев, во вторых, для многозарядных ионов - ступенчато. При составлении уравнений реакций гидролиза следует помнить, что во избежание распространенной ошибки нельзя использовать более одной молекулы воды на один ион соли:



В соответствии с явлениями, которые происходят при растворении соли в воде, при составлении уравнений гидролиза логично придерживаться такой последовательности:

1. Используя справочные таблицы, определить природу соли:

а) выяснить растворимость; нерастворимые и малорастворимые соли не гидролизуются;

б) установить, катионами какого основания и анионами какой кислоты образована соль; в химическую реакцию с водой вступают только те ионы, которые образуют слабые электролиты.

2. Для растворимой соли, содержащей ионы слабого электролита, написать уравнение электролитической диссоциации.

3. Составить сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза иона слабого электролита с одной молекулой воды.

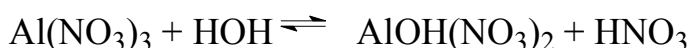
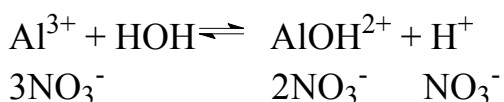
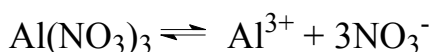
4. Дописать противоионы в количествах, обеспечивающих электронейтральность образующихся частиц.

5. Составить молекулярное уравнение гидролиза.

6. Указать характер гидролиза и среду раствора: гидролиз может быть частичным или полным, обратимым или необратимым, ступенчатым; среда раствора - кислой, щелочной или нейтральной.

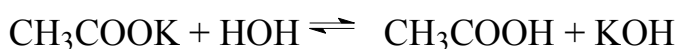
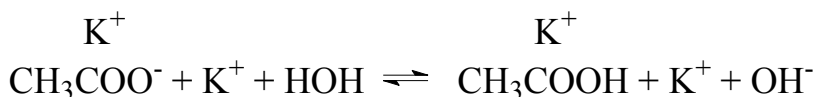
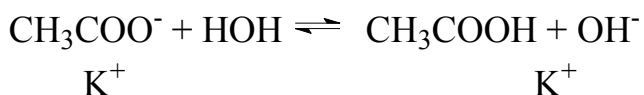
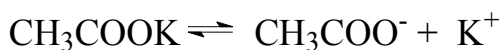
Известны три типичных случая:

1) Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуются **по катиону**, который связывает OH^- - ионы воды; в растворе накапливаются ионы водорода H^+ , и раствор приобретает кислую реакцию среды, $\text{pH} < 7$.



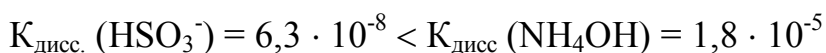
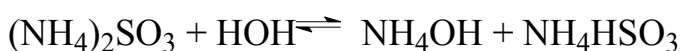
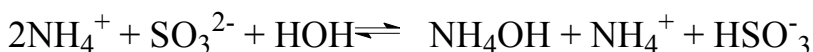
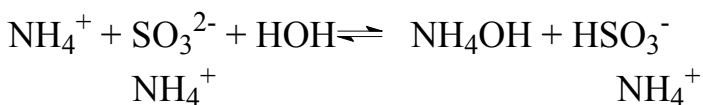
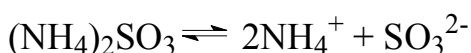
Характер гидролиза: частичный, обратимый, ступенчатый.

2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются **по аниону**, который связывает H^+ -ионы воды; в растворе накапливаются OH^- ионы, создавая щелочную среду, $pH > 7$.



Характер гидролиза: частичный, обратимый.

3. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются **по катиону и по аниону**



Анион SO_3^{2-} - гидролизуется сильнее, H^+ - ионов связывается больше, чем OH^- -ионов. Среда раствора слабощелочная.

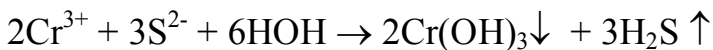
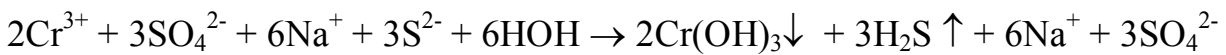
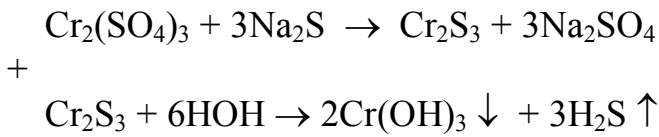
Характер гидролиза: полный, обратимый, ступенчатый.

Соли третьего типа гидролизуются наиболее сильно. Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимы, или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то происходит полный, необратимый гидролиз:



По этой причине не могут быть получены в водных растворах такие соли, как Cr_2S_3 , Al_2S_3 , $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ и др.

Пример:

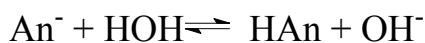


Совместное присутствие ионов Cr^{3+} и S^{2-} усиливает их гидролиз, в результате вместо сульфида хрома образуются гидроксид хрома и сероводород, что может быть легко доказано экспериментально.

Количественно гидролиз характеризуют степенью гидролиза (h) и константой гидролиза (K_p). Степень гидролиза - это отношение концентрации соли, подвергшейся гидролизу (C_r) к общей концентрации соли в растворе (C_m)

$$h = \frac{C_r}{C_m} \quad (1) \quad \text{или} \quad h = \frac{C_r}{C_m} \cdot 100\% \quad (2)$$

1) Для соли, гидролизующейся по аниону:



$$K_p = \frac{[\text{HAn}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{An}^-] \cdot [\text{HOH}^-]}, \quad (3)$$

где $[\text{HOH}] \approx C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$, так как на гидролиз соли расходуется незначительное количество воды;

K_p – константа равновесия.

Если умножить левую и правую части уравнения на $[H_2O]$, то в левой части уравнения окажутся две постоянные K_p и $[H_2O]$. Произведения двух постоянных называются константой гидролиза (K_r):

$$K_r = K_p \cdot [H_2O] = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-]} \quad (4)$$

Если в уравнении (4) числитель и знаменатель дроби умножить на одну и ту же величину $[H^+]$, то в числителе можно выделить ионное произведение воды:

$$K_r = \frac{[HAn] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[An^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс.кислоты}}} \quad (5)$$

2) Для соли, гидролизующейся по катиону:

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дисс.осн.}}} \quad (6)$$

В общем случае:

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{дисс.электролита}}} \quad (7)$$

где $K_{\text{дисс.электролита}}$ - константа диссоциации продукта гидролиза (слабой кислоты или кислого аниона, слабого основания или основного катиона). Константа и степень гидролиза связаны уравнением, аналогичным закону разбавления Оствальда для диссоциации слабого электролита:

$$K_r = \frac{h^2}{1-h} \cdot C_m \quad (8)$$

Чаще всего $h \ll 1$, тогда $K_r = h^2 \cdot C_m$ (9)

$$h = \sqrt{\frac{K_r}{C_m}} \quad (10)$$

Объединив выражения (7) и (10), получим:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{C_m \cdot K_{\text{дисс.электролита}}}} \quad (11)$$

Из последнего выражения следует, что степень гидролиза тем больше, чем:

- а) меньше концентрация соли (C_m), т.е чем разбавленнее раствор;
- б) меньше $K_{\text{дисс.электролита}}$ т.е чем слабее кислота или основание, образующие соль;

Числовые значения констант диссоциации кислых анионов и основных катионов значительно меньше констант диссоциации соответствующих кислот и оснований. Поэтому гидролиз идет преимущественно по I ступени:



$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w}{C_m \cdot K_{\text{HCO}_3^-}}} = \sqrt{\frac{K_w}{C_m \cdot 4,7 \cdot 10^{-11}}}$$



$$h_{11} = \sqrt{\frac{K_w}{C_m \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}} = \sqrt{\frac{K_w}{C_m \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}}}$$

$$\frac{h_1}{h_{11}} = \frac{\sqrt{\frac{K_w}{C_m \cdot 4,7 \cdot 10^{-11}}}}{\sqrt{\frac{K_w}{C_m \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}}}} \approx 100$$

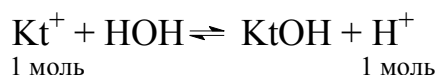
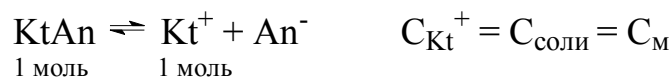
Гидролиз аниона CO_3^{2-} по первой ступени превышает гидролиз по второй ступени примерно в 100 раз.

в) больше K_w ; ионное произведение воды увеличивается при нагревании, так как диссоциация воды процесс эндотермический. Гидролиз усиливается при нагревании.

3) Для солей, гидролизующихся по катиону и аниону связь между константой и степенью гидролиза выражается уравнением:

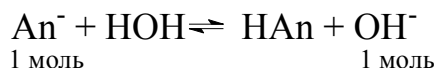
$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн}}}} \quad (12)$$

Расчет концентраций H^+ - и OH^- - ионов в водных растворах гидролизующихся солей с учетом степени гидролиза проводится в соответствии с уравнениями:



$$[\text{H}^+] = C_{\text{Kt}} = C_{\text{соли}} = C_{\text{м}} \cdot h = C_{\text{м}} \cdot \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C_{\text{м}}}} = \sqrt{C_{\text{м}} \cdot K_{\text{г}}} = \sqrt{\frac{C_{\text{м}} \cdot K_w}{K_{\text{осн}}}} \quad (13)$$

Для соли, гидролизующейся по аниону:



$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{C_{\text{м}} \cdot K_w}{K_{\text{к-ты}}}} \quad (14)$$

Поскольку двух- и трехзарядные ионы гидролизуются в большей степени по первой ступени, в расчетах $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ следует брать значения констант диссоциации кислых анионов и основных катионов.

Лабораторная работа №4

Цель работы: изучение влияния различных факторов на гидролиз.

Задачи:

- 1) выяснить возможности использования индикаторов для определения наличия и типа гидролиза солей;
- 2) освоить методику рассмотрения процессов гидролиза солей всех типов.

Реактивы HNO_3 , (конц.); 0,5н растворы CH_3COONa , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$,

и оборудование: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 ; индикаторы: тимоловый синий, фенолфталеин; штативы с пробирками, пробиркодержатель, водяная баня.

4.1 Влияние природы соли на реакцию среды

Возьмите 4 пробирки. В одну налейте 8-10 капель дистиллированной воды, во вторую 2-3 капли Na_2CO_3 , в третью 2-3 капли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, в четвертую 2-3 капли KNO_3 . Во вторую, третью, четвертую пробирки добавьте по 6 - 8 капель дистиллированной воды. Прилейте в каждую пробирку по 1-2 капли индикатора тимолового синего. Пробирка с водой служит для сравнения полученных окрасок. Какие из этих солей подверглись гидролизу? Напишите уравнения реакций гидролиза солей в ионной и молекулярной формах.

4.2 Влияние температуры на степень гидролиза

В пробирку налейте 3-4 капли раствора CH_3COONa и 1-2 капли индикатора фенолфталеина. Заметьте интенсивность окраски. Нагрейте пробирку с раствором до кипения. Как меняется интенсивность окраски? Объясните полученный результат. Дайте немного остыть пробирке и охладите ее в холодной воде (под струей водопроводной воды). Что происходит? Напишите в ионной и молекулярной форме уравнения гидролиза CH_3COONa .

4.3 Влияние разбавления раствора на степень гидролиза

К 3-4 каплям раствора $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ по каплям прибавляйте дистиллированную воду. Наблюдайте образование осадка основной соли $\text{Vi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. Напишите в ионной и молекулярной форме уравнения реакций, считая, что вначале образуется $\text{ViOH}(\text{NO}_3)_2$, которая затем превращается в $\text{Vi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. Раствор с полученным осадком сохраните для следующего опыта.

4.4 Влияние реакции среды на степень гидролиза (обратимость гидролиза)

К раствору с полученным осадком в опыте 3 прибавьте по каплям концентрированную HNO_3 до растворения осадка (при приливании каждой капли HNO_3 перемешивайте). При повторном разбавлении водой осадок выпадает вновь. Объясните наблюдаемые явления.

4.5 Необратимый гидролиз

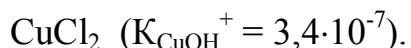
В пробирку налейте 3-4 капли раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 3-4 капли Na_2CO_3 . Наблюдайте выделение пузырьков углекислого газа и образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Как можно доказать состав продуктов? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Упражнения и задачи

- 1) В чем состоят и чем обусловлены особенности реакций гидролиза солей?
- 2) Приведите по 2 примера солей, при гидролизе которых создается: а) кислая среда; б) щелочная среда. Напишите уравнения реакций происходящего гидролиза.
- 3) Имеются растворы солей NaCl , BaCl_2 , CuCl_2 , AlCl_3 . В каких растворах концентрация ионов H^+ равна концентрации OH^- . Ответ поясните.
- 4) Можно ли с помощью рН-метра отличить водный раствор KCl от водного раствора NH_4Cl ?
- 5) Можно ли, пользуясь фенолфталеином, отличить водный раствор Na_2SO_3 от водного раствора Na_2SO_4 ? Ответ поясните.
- 6) Почему при растворении ряда солей в воде, например SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ раствор подкисляют? Ответ подтвердите соответствующими рассуждениями и уравнениями реакций.
- 7) На примерах гидролиза солей Na_3PO_4 , FeCl_3 объясните ступенчатое протекание процесса при нагревании или разбавлении растворов. Составьте уравнения реакций.
- 8) В растворах каких солей индикатор метилоранж окрасится в розовый цвет: KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$? Ответ поясните соответствующими уравнениями и рассуждениями.
- 9) Приведите по 2 примера солей, гидролизующихся полностью: а) обратимо; б) необратимо. Напишите уравнения реакций.

- 10) Исходя из значений констант диссоциации соответствующих кислот и оснований, укажите реакцию водных растворов следующих солей: NH_4CN , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4NO_2 .
- 11) Закончите уравнения реакций в молекулярной форме, составьте полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения:
- а) $\text{AlCl}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ б) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
 в) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- 12) Количественная характеристика реакций гидролиза солей. Приведите математические выражения для константы гидролиза (K_r), степени гидролиза (h), их взаимной связи.
- 13) От каких факторов зависит степень гидролиза солей? Каким образом можно усилить гидролиз? Ответ поясните, используя соответствующие математические выражения.
- 14) Какая из двух солей сильнее гидролизуется:
- а) NH_4NO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$? б) Na_2S или NaCH_3COO ?
 в) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Al_2S_3 ? г) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S ? Дайте обоснованный ответ.
- 15) Добавление каких из перечисленных ниже реагентов к раствору AlCl_3 усилит гидролиз соли:
- а) HCl ; б) NaOH ; в) MgCl_2 ; г) Na_2CO_3 ; д) NH_4Cl ; е) Zn ; д) H_2O
- 16) На примере гидролиза иона CO_3^{2-} , поясните, почему первая ступень гидролиза значительно преобладает над второй?
- 17) Выведите формулы расчета $[\text{H}^+]$, pH для водных растворов солей (концентрация растворов не менее 0,01M), гидролизующихся:
- а) по катиону; б) по аниону.
- 18) Используя справочные данные, рассчитайте константу гидролиза соли CH_3COONa в 0,1M растворе. Ответ: $5,7 \cdot 10^{10}$
- 19) Используя справочные данные, рассчитайте степень гидролиза соли CH_3COONa в 0,01M раствора Ответ: $2,39 \cdot 10^{-4}$
- 20) Вычислите pH: а) 0,01M; б) 0,001M раствора Na_2CO_3 . При расчете учитывайте только первую ступень гидролиза. Ответ: а) 11,16; б) 10,56

21) Учитывая только первую степень гидролиза, вычислите pH 0,1M раствора



Ответ: 4,26

22) pH водного раствора NH_4Cl равен 5. Составьте уравнение реакции гидролиза и рассчитайте исходную концентрацию раствора. Ответ: 0,179 моль/л

Библиография

1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смартыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд и др.; - М.: Высшая школа, 2000.

5 ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это химические реакции, при протекании которых степени окисления элементов изменяются.

Изменение степеней окисления в ходе ОВР обусловлено полным или частичным переходом электронов от атомов одного элемента к атомам другого элемента. Любая ОВР представляет собой совокупность процессов отдачи и присоединения электронов.

Процесс отдачи электронов называется **окислением**. В результате процесса окисления алгебраическая величина степени окисления элемента повышается.

Процесс присоединения электронов называется **восстановлением**. В результате процесса восстановления алгебраическая величина степени окисления понижается.

Частицы (атомы, молекулы, ионы), которые отдают электроны, называются **восстановителями**.

Частицы, которые присоединяют электроны, называются **окислителями**.

В общем виде окислительно-восстановительную реакцию можно представить следующей схемой:



Важнейшие окислители и восстановители

Свойства сложных веществ обусловлены наличием в их составе элементов с переменной степенью окисления. Если в состав вещества входит элемент с высшей степенью окисления, он может только понижать ее, т.е. участвовать в процессе восстановления. Следовательно, данное вещество может только присоединять электроны и выступать только в роли окислителя.

Например, свойства KMnO_4 определяются степенью окисления марганца. Марганец в KMnO_4 имеет высшую степень окисления +7, поэтому KMnO_4 может быть только окислителем.

Если в состав вещества входит элемент с низшей степенью окисления, он может только повышать ее, т.е. участвовать в процессе окисления. Следовательно, данное вещество может только отдавать электроны и выступать только в роли восстановителя.

Например, свойства аммиака NH_3 определяются степенью окисления азота. Азот в NH_3 имеет низшую степень окисления -3, поэтому NH_3 может быть только восстановителем.

Если в состав вещества входит элемент с промежуточной степенью окисления, он может как повышать, так и понижать ее, т.е. может участвовать и в процессе окисления, и в процессе восстановления. Следовательно, данное вещество может быть и окислителем, и восстановителем, в зависимости от второго участника реакции.

Важнейшими **окислителями** являются:

- а) простые вещества – неметаллы с наибольшими значениями электроотрицательности – фтор F_2 , кислород O_2 ;
- б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в высшей степени окисления – KMnO_4 , хроматы и дихроматы (например, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), HNO_3 и ее соли – нитраты, концентрированная H_2SO_4 , оксид свинца (IV) PbO_2 , хлорная кислота HClO_4 и ее соли – перхлораты и др.

Важнейшими **восстановителями** являются:

- а) все простые вещества – металлы. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, магний Mg , алюминий Al , цинк Zn ;
- б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в низшей степени окисления – CH_4 , силан SiH_4 , NH_3 , фосфин PH_3 , нитриды и фосфиды металлов (например Na_3N , Ca_3P_2), H_2S и сульфиды металлов, галогеноводороды HI , HBr , HCl и галогениды металлов, гидриды металлов (например, NaH , CaH_2) и др.

Среди веществ, содержащих элементы в промежуточных степенях окисления, есть вещества, для которых более характерными являются или окислительные, или восстановительные свойства. Обычно являются **окислителями** галогены Cl_2 и Br_2 , хлорноватистая кислота HClO и ее соли – гипохлориты, хлораты (KClO_3 и др.), оксид марганца (IV) MnO_2 , соли трехвалентного железа (FeCl_3 и др.). Как правило в роли **восстановителей** выступают H_2 , C, оксид углерода (II) CO , сульфиты металлов (Na_2SO_3 и др.), соли двухвалентного железа (FeSO_4 и др.).

Эквиваленты окислителей и восстановителей

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним молем атомов водорода. Если водород выступает в качестве восстановителя (или окислителя), то 1 моль его атомов высвобождает (или присоединяет) 1 моль электронов:



Поэтому эквивалентом **окислителя (восстановителя)** называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

В соответствии с этим, **эквивалентная масса окислителя (восстановителя)** \mathcal{E} равна его молекулярной массе M , деленной на число электронов n , которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции: $\mathcal{E} = M/n$ [г/моль]

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его эквивалентная масса может иметь различные значения. Так, KMnO_4 ($M = 158,0$ г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному.

В кислой среде восстановление протекает по уравнению:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, где $n=5$, эквивалент KMnO_4 равен $1/5$ моля, а его молярная масса эквивалентна $M_3 = 158,0/5 = 31,6$ г/моль-экв.

В нейтральной и слабощелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид:

$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, откуда следует, что $n=3$, эквивалент KMnO_4 равен $1/3$ моля, а $M_3 = 158,0/3=52,7$ г/моль-экв.

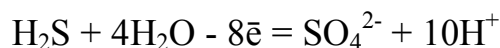
Наконец, при восстановлении KMnO_4 **в сильнощелочной среде** $\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$, где $n=1$, эквивалент KMnO_4 равен 1 молю, $M_3 = 158,0$ г/моль-экв.

Пример 1

Вычислить эквивалент и эквивалентную массу сероводорода, если он окисляется до серной кислоты.

Решение

Уравнение процесса окисления сероводорода:



Поскольку одна молекула H_2S , окисляясь, отдает 8 электронов, то эквивалент сероводорода равен $1/8$ моля и $M_3 = 34,08/8 = 4,26$ г/моль-экв.

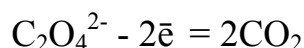
Пример 2

Какую массу оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно окислить действием 50 мл 0,2н раствора перманганата калия в кислой среде?

Решение

В 1 л раствора перманганата калия содержится 0,2 эквивалента KMnO_4 , а в 50 мл раствора $0,2 \cdot 0,05 = 0,01$ эквивалента. Согласно закону эквивалентов, при восстановлении этого количества KMnO_4 будет окислено такое же количество восстановителя.

Найдем эквивалентную массу $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Из уравнения полуреакции окисления



следует, что $M_3 = M/n = 124,1/2 = 62,05$. Следовательно, имеющимся количеством KMnO_4 можно окислить $62,05 \cdot 0,01 = 0,62$ г оксалата аммония.

Лабораторная работа №5

- Цель работы:* Изучение влияния различных факторов на окислительно-восстановительные реакции.
- Задача:* Выяснить зависимость окислительно-восстановительных реакций от среды, концентрации, температуры.
- Реактивы и оборудование:* Растворы: NaOH (2н), H₂SO₄ (2н), CuSO₄ (0,5н), KI (0,5н), K₂Cr₂O₇ (0,5н), KNO₂ (0,5н), KMnO₄ (0,1н), H₂SO₄ (конц), HNO₃ (конц.), пероксид водорода, хлорная вода, сероводородная вода или водный раствор Na₂S, бензол (или толуол), Na₂SO₃ (крист.); пробирки вместимостью 10 см³, штативы для пробирок; железный гвоздь, металлический Zn, медная стружка, наждачная бумага.

5.1 Окислительно-восстановительные процессы в реакциях замещения

В раствор сульфата меди (2-3 капли) опустить на 3-5 минут железный гвоздь, поверхность которого очищена наждачной бумагой. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

5.2 Окислительные свойства хлорной воды

В пробирку с 2-3 каплями раствора иодида калия добавить 4-5 капель толуола (или бензола) и 3-5 капель хлорной воды. Встряхнуть пробирку и дать жидкостям расслоиться. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

5.3. Восстановительные свойства сероводорода.

К 2 каплям раствора перманганата калия добавить 1-2 капли раствора серной кислоты и по каплям прибавить сероводородную воду до обесцвечивания раствора. Что происходит? Прodelать аналогичный опыт, взяв вместо перманганата калия раствор дихромата калия. Написать уравнения реакций электронно-ионным методом (ЭИМ).

5.4 Окислительные свойства перманганата калия в различных средах

В три пробирки поместить по 3 капли раствора перманганата калия. Затем в первую пробирку добавить 2 капли раствора 2н серной кислоты, во вторую – 2 капли раствора гидроксида натрия, после чего добавить в каждую пробирку несколько кристалликов сухой соли сульфита натрия до исчезновения окраски растворов. Как изменится цвет растворов? Написать уравнения реакций, используя ЭИМ.

5.5 Восстановительные и окислительные свойства сернистой кислоты и ее солей – сульфитов

а) В пробирку внести 2-3 капли раствора дихромата калия, подкислить 2-3 каплями раствора серной кислоты, по каплям добавить сульфит натрия до появления зеленой окраски раствора. Написать уравнение реакции, используя ЭИМ.

б) К 2 каплям раствора сульфита натрия прибавить 2 капли раствора сульфида натрия. Смесь подкислить 1-2 каплями раствора серной кислоты. Наблюдать появление чуть желтоватой мути (коллоидная сера). Написать уравнение реакции и сравнить свойства сульфита натрия с предыдущим случаем.

5.6 Восстановительные и окислительные свойства азотистой кислоты и ее солей – нитритов

а) В одну пробирку поместить 2-3 капли раствора перманганата калия, а в другую – 2-3 капли раствора дихромата калия. В оба раствора добавить по 3 капли 2н раствора серной кислоты и затем по несколько мл раствора нитрита калия. Объяснить изменения окраски растворов.

б) Внести в пробирку 3 капли раствора иодида калия, 5 капель 2н раствора серной кислоты и немного бензола (или толуола). К этой смеси прибавить 5 капель раствора нитрита калия. Написать уравнение реакции и сравнить свойства нитрит-ионов с предыдущими случаями.

5.7 Окислительные и восстановительные свойства пероксида водорода

а) К 3-4 каплям раствора иодида калия прибавить 2 капли 2н раствора серной кислоты и затем по каплям прибавить раствор пероксида водорода до

появления желтой окраски. Для обнаружения в растворе йода внести в пробирку несколько капель толуола (или бензола) и пробирку встряхнуть.

б) К 2-3 каплям раствора перманганата калия прибавить 2 капли 2н раствора серной кислоты и затем по каплям прибавить раствор пероксида водорода до обесцвечивания раствора в пробирке. Наблюдать выделение пузырьков газа. Составить уравнение реакции и сравнить свойства пероксида водорода с предыдущим опытом.

5.8. Окислительные свойства азотной кислоты

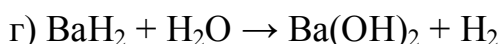
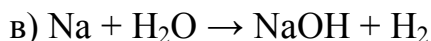
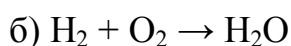
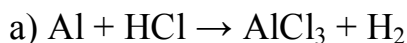
В пробирку с медной стружкой добавить (под тягой!) 2-3 мл концентрированной азотной кислоты. Наблюдать выделение газа (какого цвета?). Составить уравнение реакции.

5.9 Окислительные свойства концентрированной серной кислоты

В две пробирки поместить немного металлического цинка. В одну пробирку добавить 2-3 капли разбавленной серной кислоты, а в другую – концентрированной серной кислоты (под тягой!) и немного нагреть. Что происходит? Написать уравнения реакций.

Упражнения и задачи

1) Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления для следующих реакций и определить, в каких случаях водород служит окислителем и в каких – восстановителем:

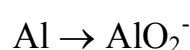
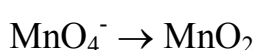
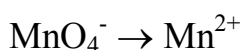
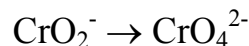
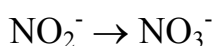
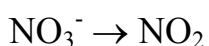


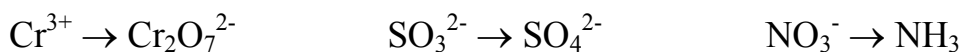
2) Составить уравнения полуреакций окисления или восстановления с учетом кислотности среды:

а) кислая среда

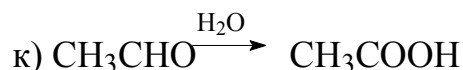
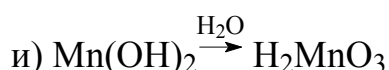
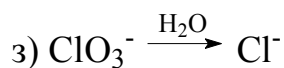
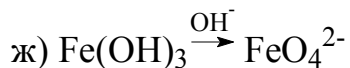
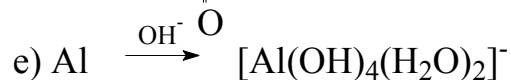
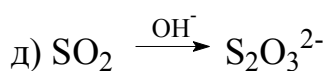
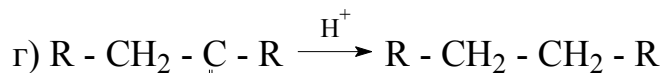
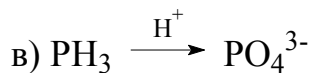
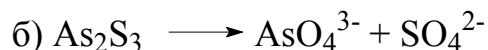
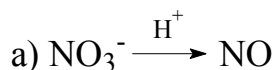
б) нейтральная среда

в) щелочная среда

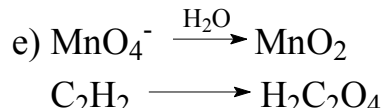
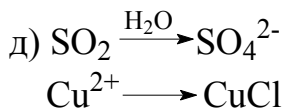
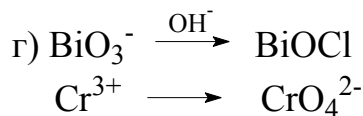
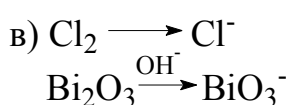
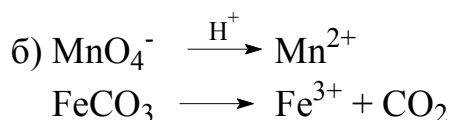
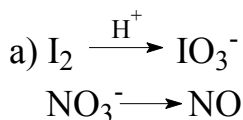




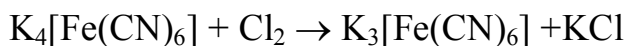
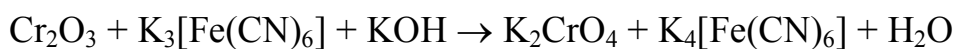
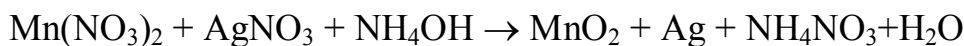
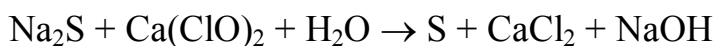
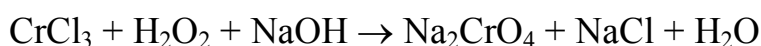
3) Составьте уравнения полуреакций:



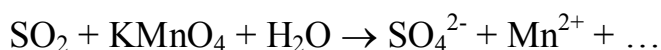
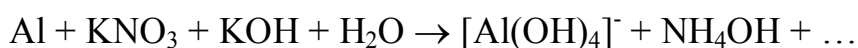
4) Составьте единые сокращенные ионно-молекулярные уравнения:

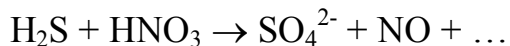
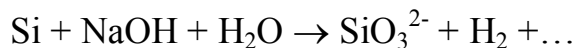
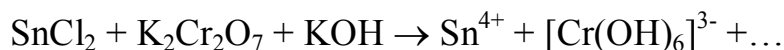
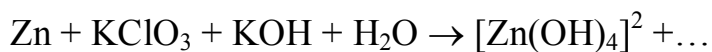


5) Методом полуреакций подберите коэффициенты в уравнениях ОВР:

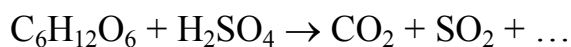
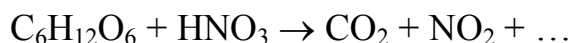
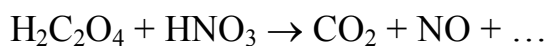
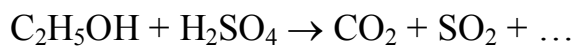
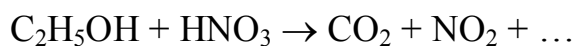


б) Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих ОВР:

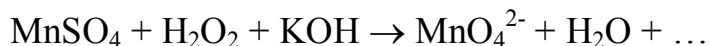




7) Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ:



8) Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием пероксида водорода:



9) Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

а) сульфатом железа (II) и кислородом воздуха в кислой среде;

б) сульфидом аммония и хлором в водном растворе;

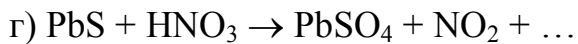
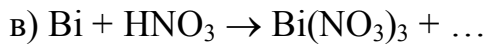
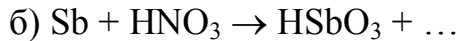
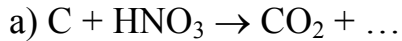
в) иодидом магния и пероксидом водорода в кислой среде;

г) сульфатом хрома (III) и бромом в щелочной среде;

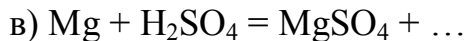
д) азотной кислотой и пиритом FeS_2 ;

е) сульфидом цинка и бромом в щелочной среде.

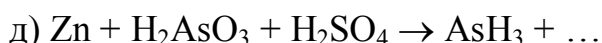
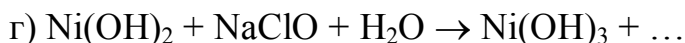
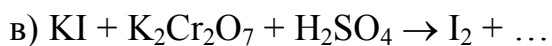
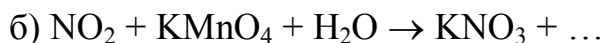
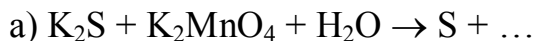
10) Закончить уравнения реакций, в которых окислителем служит концентрированная азотная кислота:



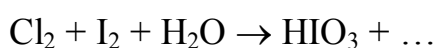
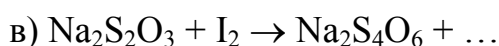
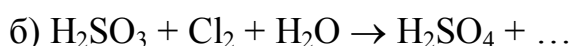
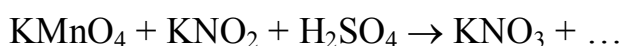
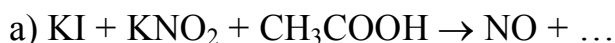
11) Закончить уравнения реакций, в которых окислителем служит концентрированная серная кислота:



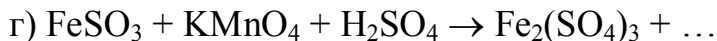
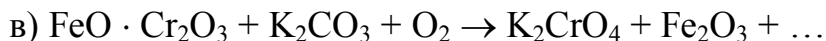
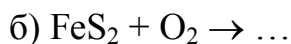
12) Закончить уравнения реакций, написать уравнения в ионно-молекулярной форме:



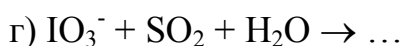
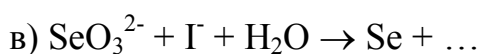
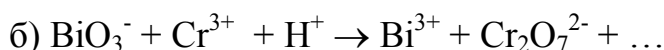
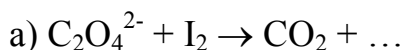
13) Закончить уравнения реакций. Обратите внимание на окислительно-восстановительную двойственность элементов, находящихся в промежуточной степени окисленности:



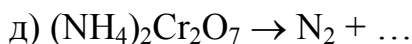
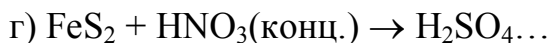
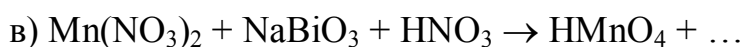
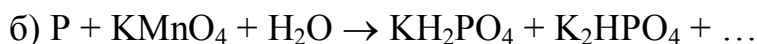
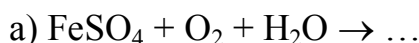
14) Закончить уравнения реакций, учитывая, что восстановитель содержит два окисляющихся элемента:



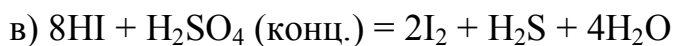
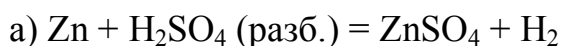
15) Закончить уравнения реакций, записать их в молекулярной форме:



16) Закончить уравнения реакций, записать их в ионно-молекулярной форме:



17) Вычислить эквивалентную массу H_2SO_4 в следующих реакциях:



18) Вычислить эквивалентные массы следующих восстановителей: хлорида олова (II); фосфора, если он окисляется до H_3PO_4 ; пероксида водорода, окисляющегося до молекулярного кислорода.

19) Чему равны эквивалент и эквивалентная масса перхлората калия KClO_4 , если он восстанавливается:

а) до диоксида хлора;

б) до свободного хлора;

в) до хлорид-иона?

Библиография

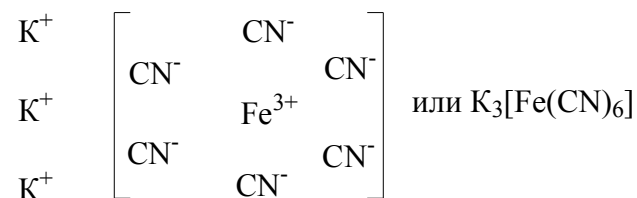
1. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1994. – С.186-202.
2. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 1994. – С.156-173, 218-252.
3. Зайцев О.С. Задачи, упражнения и вопросы по химии. – М.: Химия, 1996. – С.349-352.
4. Гузей Л.С., Сорокин В.В. Окислительно-восстановительные реакции. – Издательство МГУ, 1992. – 16с.

6 КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексообразование представляет собой широко распространенное явление природы. В нем участвуют многие вещества, несущие в организме животных и растений самые ответственные функции (гемоглобин, хлорофилл, энзимы и др.).

Комплексные соединения имеют также большое прикладное значение. В частности, они играют важную роль в развитии методов качественного и количественного анализов.

Строение комплексных или, как их называют в последнее время, координационных соединений объясняет координационная теория. Основу этой теории составляют следующие положения: 1) центральное место в комплексном соединении занимает комплексообразователь – обычно положительно заряженный ион (чаще всего металл); 2) вокруг комплексообразователя расположены или координированы лиганды, т.е. ионы противоположного знака или нейтральные молекулы; 3) комплексообразователь и лиганды образуют внутреннюю сферу комплексного соединения; 4) ионы, не вошедшие во внутреннюю сферу, составляют внешнюю сферу комплексного соединения. Согласно общепринятым обозначениям внутренняя сфера при написании формулы отделяется от внешней квадратными скобками. Например, комплексное соединение $\text{Fe}(\text{CN})_3 \times 3\text{KCN}$ может быть изображено.



Число, показывающее, сколько лигандов удерживает комплексообразователь, называется **координационным числом**. В приведенном примере оно равно 6.

Из изложенного вытекает, что для написания формулы комплексного соединения надо знать заряд (степень окисления) комплексообразователя, заряд лигандов, координационное число, ионы внешней сферы.

Типичными комплексообразователями являются d-элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Катионы этих элементов имеют переходные от 8 к 18 электронные уровни и легко поляризуют анионы и полярные молекулы, образуя комплексные ионы. Это Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} и др. Однако и катионы других элементов в определенных условиях свободны к комплексообразованию.

Важнейшими лигандами являются: а) нейтральные молекулы, представляющие собой диполь: H_2O , NH_3 , NO , CO и др.; б) следующие ионы: CN^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.

Координационные числа для некоторых ионов-комплексообразователей приводятся ниже:

2	Cu^+ , Ag^+ , Au^+
4	Cu^+ , Hg^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+}
6	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Pt^{4+} , Pb^{4+}
8	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

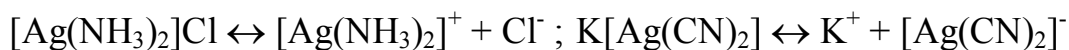
Как видно, чаще всего координационные числа имеют значения 6 и 4.

Ионами внешней сферы часто являются ионы щелочных и щелочноземельных металлов, аммония и др. некоторые комплексные соединения не имеют внешней сферы – у них отрицательный заряд ионов, входящих во внутреннюю сферу, равен положительному заряду комплексообразователя. Таковы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^0$ и многие другие.

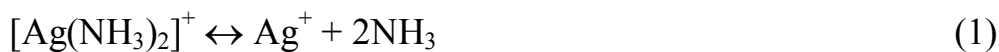
Чтобы написать формулу комплексного иона, состоящего из комплексообразователя Au^+ (координационное число 2) и лиганда CN^- , надо сначала написать Au, рядом лиганд (дважды) и затем определить заряд комплексного иона.

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. В примере заряд иона $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ будет равен $(+1)+(-2) = -1$.

Устойчивость комплексных ионов. Комплексные соединения при диссоциации образуют комплексные ионы, например:



Такая диссоциация протекает полностью. Комплексные ионы в свою очередь подвергаются вторичной диссоциации:



Эта диссоциация обычно протекает в незначительной степени. Применяя закон действующих масс к обратимым процессам (а) и (б), получим выражения констант нестойкости комплексных ионов:

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]} = K_{\text{н}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]} = 6,8 \cdot 10^{-8} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} = K_{\text{н}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

Константа нестойкости комплексного иона характеризует прочность (устойчивость) внутренней сферы комплексного соединения. В приведенных примерах комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ - более прочен, чем комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Номенклатура комплексных соединений. Сначала называют анион в именительном падеже, а затем катион в родительном падеже.

Если в соединение входит комплексный катион, то сначала называют лиганды – нейтральные молекулы, входящие в комплекс. При этом аммиак называют аммин (его называют первым), воду – аква (называют после аммиака); если лигандов несколько, то сперва называют их число на греческом языке: 2-ди, 3-три, 4-тетра, 5-пента, 6-гекса. Следующими называют лиганды – ионы, входящие в комплекс (обычно остатки кислот), добавляя к ним окончание «о», например циано (CN^-), нитро (NO_2^-), хлоро (Cl^-), гидроксо (OH^-), оксо (O^{2-}), тио (S^{2-}), родано или тиоцианато (SCN^-), оксалато ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) и т.д. наконец, следует название комплексообразователя (русское название элемента). В скобках показывают его степень окисления. Например:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диаммин-серебра (I)

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааммин меди (II)

$[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ – хлорид пентааммин-хлороплатины (IV)

Если в соединение входит комплексный анион, то также сначала называют лиганды – нейтральные молекулы, затем лиганды – ионы с введением в на-

именование греческих числительных (если это необходимо), как и в случае комплексного катиона. После этого называют комплексообразователь, используя латинское название элемента с добавлением слога –ат, а перед названием элемента в скобках указывается степень его окисления. Наконец, называется катион внешней сферы в родительном падеже. Например:

$K[Ag(CN)_2]$ – дициано-(I)аргентаат калия

$K_4[Fe(CN)_6]$ – гексациано-(II)феррат калия

$NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ – диаммин-тетрародано-(III)хромат аммония

Название нейтральных комплексов (неэлектролитов) составляется из названий лигандов (в указанной выше последовательности) и обычных русских названий центральных атомов в именительном падеже. При этом указание степени окисления опускается. Например:

$[PtCl_4(NH_3)_2]$ – диаммин-тетрахлоро-платина

$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ – триаммин-тринитро-кобальт

Лабораторная работа №6

Цель работы: научиться использовать реакции комплексообразования для разделения катионов.

Задача: получение комплексных соединений из простых веществ, оценка границ их устойчивости.

Реактивы и 2н растворы: $CuSO_4$, $NiSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $MnSO_4$, $FeCl_3$,

оборудование: $FeSO_4$ (свежеприготовленный раствор), $NaOH$; 0,05н раствор $CoCl_2$; $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$; трилон Б (комплексон III); концентрированный раствор NH_4OH ; концентрированный раствор NH_4SCN ; 2н раствор $NaOH$; насыщенный раствор $(NH_4)_2S$; амиловый спирт; аммиачная буферная смесь $(NH_4OH + NH_4Cl)$; индикатор хромоген черный (раствор); пробирки для полумикроанализа; предметные стекла.

6.1 Получение комплексных катионов и анионов

1) В одну пробирку поместите 3 капли раствора MnSO_4 , в другую - 3 капли раствора соли NiSO_4 . В каждую пробирку добавьте постепенно по 15 капель концентрированного раствора NH_4OH . Отметьте первоначальное образование осадка в обеих пробирках и дальнейшее растворение его во второй пробирке. Напишите уравнения химических реакций с учетом образования комплексного катиона $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Назовите комплексное соединение.

2) В одну пробирку внесите 3 капли раствора FeCl_3 , в другую – столько же раствора соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. В каждую пробирку добавляйте по каплям раствор NaOH (в избыточном количестве). Отметьте первоначальное образование осадков в каждой пробирке и растворение осадка во второй пробирке. Обратите внимание на цвет раствора. Напишите уравнения химических реакций с учетом образования комплексного аниона $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, назовите комплексное соединение.

Сделайте вывод о возможности использования реакции комплексообразования для качественного анализа катионов, обладающих зарядом и принадлежащих к одной аналитической группе.

6.2 Комплексные соединения в реакциях обмена

1) На два предметных стекла нанесите по 1 капле раствора соли FeSO_4 . Затем на одно стекло добавьте 1 каплю раствора соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, на другое – столько же раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте, на каком стекле появилось синее окрашивание, обусловленное образованием турнбулевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

2) На два предметных стекла нанесите по 1 капле раствора соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Затем на одно стекло добавьте 1 каплю раствора соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, на другое – столько же раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметьте, на каком стекле появилось синее окрашивание, обусловленное образованием берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Напишите уравнения химических реакций и сделайте вывод о возможности использования реакций комплексообразования для качественного анализа катионов одной аналитической группы.

6.3 Устойчивость комплексных соединений в различных растворителях

В пробирку внесите 2-3 капли 0,05н раствора CoCl_2 и добавьте 5-6 капель концентрированного раствора роданида аммония NH_4SCN . Отметьте появление синей окраски, обусловленной образованием комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Добавьте в пробирку 10-15 капель дистиллированной воды. Отметьте появление розовой окраски за счет образования комплексного иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Добавьте в эту же пробирку 8-10 капель амилового спирта и встряхните ее. После отстаивания отметьте появление синего кольца в слое амилового спирта. Сделайте вывод о большей степени устойчивости комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в менее полярном растворителе $\mu_{(\text{H}_2\text{O})} = 1,84 \text{ Д}$, $\mu_{(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH})} = 1,65 \text{ Д}$. Это свойство используется для извлечения малых количеств катионов кобальта, содержащихся в водных растворах.

6.4 Образование внутрикомплексных соединений

К 5 мл водопроводной воды добавьте 1-2 капли аммиачной буферной смеси и добавьте 1-2 капли раствора индикатора хромогена черного до появления хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски, обусловленной образованием комплекса с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Добавьте 3-4 капли 0,05н. раствора трилона Б (комплексона III) до перехода винно-красной окраски в синюю. Сравните константы нестойкости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с хромогеном черным (соответственно $4 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$) и комплексоном III ($2,7 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-9}$). Сделайте вывод о прочности комплексных соединений и о возможности использования этой реакции для открытия ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и их количественного определения в воде (общая жесткость воды).

6.5 Диссоциация комплексных соединений

1) В две пробирки налейте по 4-5 капель раствора CuSO_4 . В одну из них добавьте 3-4 капли раствора NaOH , в другую - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Обратите внимание на цвет осадков в каждой пробирке и составьте уравнения характерных реакций на ион меди Cu^{2+} .

2) В пробирку налейте 4-5 капель раствора CuSO_4 и добавьте столько же капель раствора NH_4OH до образования осадка. Отметьте цвет осадка и напишите

уравнение реакции. Продолжайте прибавление по каплям раствора NH_4OH до растворения осадка с образованием комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ в избытке NH_4OH . Отметьте цвет раствора. Напишите уравнение реакции и назовите полученную комплексную соль. Сохраните полученный раствор для пункта в).

3) Разделите поровну в 2 пробирки раствор комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, полученный в предыдущем опыте. В одну из них добавьте 2-3 капли раствора NaOH , в другую 3-4 капли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Имеются ли видимые изменения в каждой пробирке? Напишите уравнения диссоциации комплексной соли и комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и выражение для его константы нестойкости. Объясните наблюдаемые явления, исходя из данных о величинах произведения растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS : $\text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 1,2 \cdot 10^{-12}$, $\text{PP}_{\text{CuS}} = 3,2 \cdot 10^{-38}$. Сделайте вывод о том, какие ионы обнаружены при диссоциации комплексных соединений.

Упражнения и задачи

1) Каков механизм образования донорно-акцепторной связи? Укажите донор и акцептор в следующих комплексных ионах:



2) Назовите следующие комплексные соединения: $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

3) Напишите формулы следующих комплексных соединений: тетрациано – (II)цинкаттетраммин меди (II), триоксалата – (III)родиат калия, хлорид бромтетраамминаквахрома (III), трихлоротриамминкобальт (III). К какому типу относится каждое из комплексных соединений.

4) Представьте координационные формулы следующих соединений: $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 \cdot \text{CuC}_2\text{O}_4$, $\text{KCl} \cdot \text{AuCl}_3$, $2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$.

5) Для комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{OH})_6]$ укажите: а) комплексообразователь; б) лиганды; в) координационное число комплексообразователя.

Напишите уравнение электролитической диссоциации этого комплексного соединения в водном растворе и выражение константы нестойкости комплексного иона.

6) Определить степень окисления иона-комплексобразователя в следующих комплексных соединениях: $K_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Ni(CO)_4]$, $Al[Au(CN)_2I_2]_3$, $K_4[Mo(CN)_8]$, $Na[Co(NH_3)_2(SCN)_2(C_2O_4)]$.

7) Найти заряды комплексных частиц и указать среди них катионы, анионы и неэлектролиты: $[Co(NH_3)_5Cl]$, $[Cr(NH_3)_4PO_4]$, $[Ag(NH_3)_2]$, $[Cr(OH)_6]$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Cu(H_2O)_4]$.

8) Назвать следующие электронейтральные комплексные соединения: $[Cr(H_2O)_4PO_4]$, $[Cu(NH_3)_2(SCN)_2]$, $[Pd(NH_2OH)_2Cl_2]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

9) Химические названия желтой и красной кровяной соли: гексацианоферрат (II) калия и гексацианоферрат (III) калия. Написать формулы этих солей.

10) Написать формулы перечисленных комплексных неэлектролитов:

а) тетраамминфосфатохром; б) диамминдихлороплатина; в) триамминтрихлорокобальт; г) диамминтетрахлороплатина. В каждом из комплексов указать степень окисления комплексобразователя.

Библиография

1. Гликина Ф.Е., Ключников Н.Г. Химия комплексных соединений. – М.: Просвещение, 1967. – 165с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия – Л.: Химия, 1985. – С.563-587.
3. Глинка Н.А. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-пресс, 1997. – С.174-188.

7 ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Ввиду широкой распространенности кальция, соли его почти всегда содержатся в природной воде. Из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, однако, если вода содержит диоксид углерода, то карбонат кальция тоже может переходить в раствор в виде гидрокарбоната $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется жесткой водой в противоположность мягкой воде, содержащей мало солей Ca и Mg или совсем не содержит их.

Суммарное содержание этих солей в воде называется ее общей жесткостью. Она подразделяется на карбонатную и некарбонатную жесткость. Первая из них обусловлена присутствием гидрокарбонатов Ca и Mg, вторая – присутствием солей сильных кислот – сульфатов или хлоридов Ca и Mg. При длительном кипячении воды, обладающей карбонатной жесткостью, в ней появляется осадок, состоящий из CaCO_3 , и одновременно выделяется CO_2 :



Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. Количественно временную жесткость характеризуют содержанием гидрокарбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, оставшаяся после такого кипячения, называют постоянной жесткостью.

Жесткость воды выражают суммой миллимоль эквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Один миллимоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} .

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальная во время паводка). В таблице 1 приведены величины жесткости воды некоторых рек России в летний период.

Таблица 1 Жесткость воды некоторых рек России

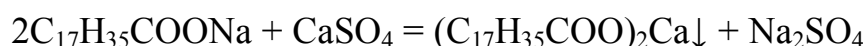
Река	Пункт	Жесткость воды, ммоль/л		
		Общая	Карбонатная	Некарбонатная
Волга	г. Вольск	5,9	3,5	2,4
Дон	ст. Аксакайская	5,6	4,3	1,3
Енисей	г. Красноярск	1,3	1,2	0,1
Москва	с. Татарово	4,2	4,1	0,1
Нева	с. Ивановское	0,5	0,5	0

Жесткость воды морей значительно выше, чем у рек и озер, так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 ммоль/л. Среднее значение жесткости воды мирового океана 130,5 ммоль/л (в том числе на Ca^{2+} приходится 22,5 ммоль/л, на Mg^{2+} - 108 ммоль/л).

По значению жесткости, воду условно делят на мягкую (до 4 ммоль/л), средней жесткости (4 – 8 ммоль/л), жесткую (8 – 12 ммоль/л) и очень жесткую (более 12 ммоль/л).

Присутствие в воде значительного количества солей Са и Mg делает воду непригодной для многих целей. Так при продолжительном питании паровых котлов жесткой водой их стенки постепенно покрываются плотной коркой накипи. Такая корка уже при толщине слоя 1 мм сильно понижает передачу теплоты стенками котла и, следовательно, ведет к увеличению расхода топлива. Кроме того, она может служить причиной образования вздутий и трещин как в кипяtilьных трубах, так и на стенках самого котла.

Жесткая вода не дает пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот - пальмитиновый и стеариновый переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот.

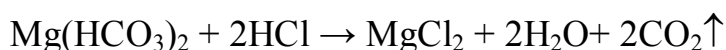
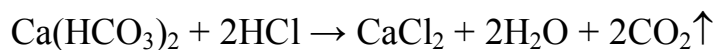


Жесткой водой нельзя пользоваться при проведении некоторых технологических процессов, например при крашении.

Лабораторная работа №7

7.1 Определение временной жесткости воды

Временную (карбонатную) жесткость определяют титрованием определенного объема воды раствором HCl в присутствии метилового оранжевого. Химизм процесса выражается уравнениями:



Цель работы Овладеть титриметрическим методом анализа

Задача: Определить временную жесткость воды.

Реактивы и 0,1н раствор HCl, метилоранж;

оборудование: штатив с бюреткой, воронка, колба для титрования, стакан для слива, мерный цилиндр, мерная колба на 100 мл, белая бумага для фона.

В коническую колбу отмерьте пипеткой 100,0 мл анализируемой воды. Прибавьте 2-3 капли метилового оранжевого и титруйте 0,1н раствором HCl до перехода окраски индикатора в бледно-розовую. Повторить титрование 3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее.

Чтобы вычислить временную жесткость воды в ммоль/л, находят нормальную концентрацию раствора солей и умножают ее на 1000.

$$Ж = \frac{V_{(\text{HCl})} \cdot C_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{H}_2\text{O})}} \cdot 1000,$$

где $V_{(\text{HCl})}$ – объем HCl, мл;

$V_{(\text{H}_2\text{O})}$ – объем H₂O, мл;

$C_{(\text{HCl})}$ – нормальность раствора HCl, моль/л.

Допустим, что на титрование 100 мл воды пошло в среднем 5,2 мл 0,1н раствора кислоты. Тогда:

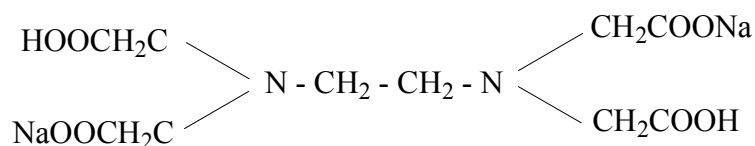
$$Ж = \frac{5,2 \cdot 0,1}{100} 1000 = 5,2 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$$

7.2 Определение общей жесткости воды комплексонометрическим методом

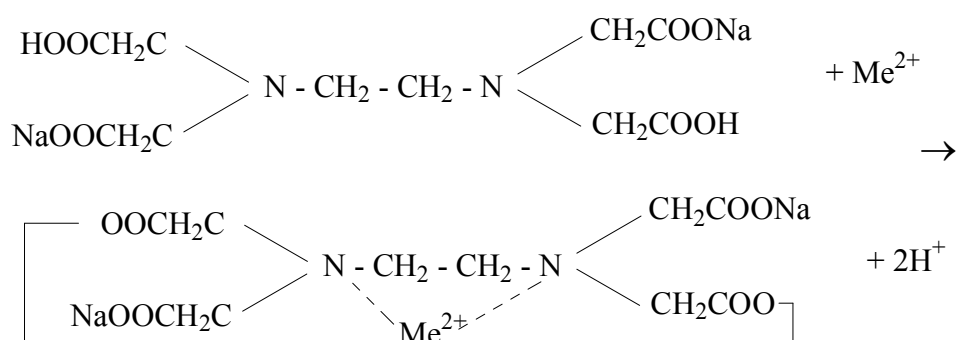
Комплексометрия основана на реакциях, при которых определяемые ионы образуют комплексные соединения с некоторыми органическими веществами, в частности с комплексонами.

Комплексоны – это группа органических соединений – производных аминополикарбоновых кислот.

Наиболее широко применяется на практике двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – комплексон III или трилон Б



Трилон Б образует со многими катионами достаточно прочные и растворимые в воде внутрикомплексные соли:



Цель работы Овладеть титриметрическим методом анализа

Задача: Определить общую жесткость воды

Реактивы и 0,05н раствор трилона Б, аммиачный буферный раствор,

оборудование: хромоген черный, штатив с бюреткой, воронка, колба для титрования, стакан для слива, мерный цилиндр, мерная колба на 100 мл, белая бумага для фона.

В колбу для титрования отмерьте пипеткой 100,0 мл исследуемой воды и прилейте 5 мл аммиачной буферной смеси. Прибавляйте по каплям раствор индикатора (хромогена черного) до появления хорошо заметной темной винно-красной окраски.

Титруйте воду 0,05н раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю. Повторите титрование 3 раза и из сходящихся отсчетов возьмите среднее.

Общую жесткость воды вычислите по формуле ммоль/л:

$$Ж = \frac{C \cdot V_1}{V} \cdot 1000,$$

где C – нормальная концентрация раствора трилона Б, моль/л;

V_1 – объем раствора трилона Б, мл;

V - объем воды (мл), взятой для титрования.

Например, на титрование 100 мл воды пошло в среднем 15,6 мл 0,05н раствора трилона Б. Тогда:

$$Ж = \frac{0,05 \cdot 15,6}{100} \cdot 1000 = 7,8 \frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$$

Упражнения и задачи

- 1) В 100 мл воды содержится 8,1 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 1,46 г $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, 5,44 г CaSO_4 и 2,4 г MgSO_4 . Вычислить общую жесткость воды.
- 2) Вычислите временную жесткость воды, если на титрование гидрокарбонатов, содержащихся в 200 мл воды, израсходовано 14,5 мл 0,1080 н. раствора соляной кислоты.
- 3) Рассчитать общую жесткость воды, если на титрование 50 мл ее пошло 4 мл раствора трилона Б с титром 0,00348 г/мл.
- 4) Чему равна общая жесткость воды, если для ее устранения к 100 л воды потребовалось прибавить 53 г соды?

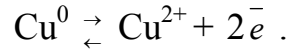
- 5) Сколько граммов Na_3PO_4 надо прибавить к 500 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5 ммоль/л.
- 6) Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость 7 ммоль/л. Сколько граммов сульфата магния содержится в 300 л этой воды?
- 7) Вычислите жесткость воды, зная, что в 600 л ее содержится 65,7 г гидрокарбоната магния и 61,2 г сульфата кальция.
- 8) Сколько граммов CaSO_4 содержится в 200 л воды, если жесткость, обуславливаемая этой солью, равна 8 ммоль/л?
- 9) Сколько граммов гидроксида кальция надо прибавить к 275 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5,5 ммоль/л?
- 10) Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? Введением каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций.
- 11) Вычислить жесткость воды, зная, что в 500 л ее содержится 202,5 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.
- 12) Вычислить карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 мл воды, содержащий гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 мл 0,08н раствора HCl .

Библиография

1. Глинка Н.Л. Общая химия, М.: Интеграл-пресс, 2000. - С.674-676.
2. Цитович И.К. Курс аналитической химии, М.: Высшая школа, 1994. - С.269 – 270, 296 – 297.
3. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П. Практикум по аналитической химии, Воронеж, 2002. С. 132 – 136.

8 РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

При погружении металлической пластинки в воду ионы металла, находящиеся на поверхности, под действием сил притяжения полярных молекул воды переходят в раствор. Электроны остаются в пластинке. Между металлической пластинкой и ионами металла устанавливается равновесие:



Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла. На границе металл – раствор возникает *двойной электрический слой (ДЭС)*. Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется электродным потенциалом E .

Электродный потенциал металла можно вычислить по *формуле Нернста*:

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

где $E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}}^0$ - стандартный электродный потенциал – потенциал электрода в растворе собственных ионов с концентрацией 1 моль/л, В; R – универсальная газовая постоянная, Дж / моль · К; T – температура, К; n – заряд ионов металла; F – число Фарадея; $C_{\text{Me}^{n+}}$ - концентрация ионов металла, моль/л.

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, заряда его ионов, концентрации ионов металла в растворе, природы растворителя и температуры.

Переходя к десятичным логарифмам и подставляя $T = 298$ К и соответствующие значения R и F , получаем

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}} ,$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, В; n – заряд ионов металла; $C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Эта формула является основной формулой потенциометрии.

Потенциометрия - метод анализа, основанный на измерении ЭДС и электродных потенциалов как функции концентрации анализируемого раство-

ра. При этом используют гальваническую цепь, составленную из *индикаторного электрода*, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в анализируемом растворе, и *электрода сравнения*, потенциал которого в условиях проведения эксперимента остается постоянным.

Тогда разность потенциалов, которую можно непосредственно измерить, позволяет вычислить потенциал исследуемого электрода:

$$\xi = E_x - E_{cm.},$$

где ξ - измеряемая разность потенциалов; E_x – потенциал исследуемого электрода; $E_{cm.}$ – потенциал электрода сравнения (водородный или другой с известным потенциалом). Так как электродный потенциал зависит от концентрации раствора, то и величина ЭДС элемента будет зависеть от концентрации ионов в исследуемом растворе.

Электроды сравнения (стандартные) обладают постоянным потенциалом (нормальный водородный, каломельный, хлорсеребряный и хингидронный электроды). Простейшим электродом сравнения является *нормальный водородный электрод*, потенциал которого условно принимается равным нулю ($E_{H_2}^0 = 0$).

Электроды измерительные. Для измерения концентрации ионов H^+ в водных растворах существует ряд электродов, обладающих водородной функцией. В настоящее время в лабораторной практике широко применяется стеклянный электрод, так как он обладает рядом преимуществ. Принципиальную схему работы готового стеклянного электрода можно представить себе следующим образом:



Равновесие зависит от рН раствора. Адсорбируясь или десорбируясь ион H^+ изменяет потенциал стеклянного электрода.

Шарик стеклянного электрода заполнен 0,1н. HCl, в него погружена серебряная проволока, поверхность которой покрыта AgCl (хлорсеребряный электрод сравнения). Формула стеклянного электрода:



Принцип измерения. Для измерения рН раствора составляют цепь из стеклянного электрода, имеющего водородную функцию и *стандартного* - хлор-серебряного электрода.

ЭДС цепи находится в прямой пропорциональной зависимости от рН среды. Поскольку она имеет небольшую величину, то для измерения ее используют специальные потенциометры.

Потенциометр рН-150 М. Лабораторный рН-метр-милливольтметр рН-150М предназначен для определения:

- 1) рН водных растворов с помощью стеклянных электродов;
- 2) рХ (показателя концентрации) любых ионов с помощью соответствующих ионоселективных электродов;
- 3) окислительно–восстановительного потенциала (ОВП) растворов с помощью платинового электрода.

Подготовка рН-150 М к работе.

Реактивы и буферные растворы (рН=1,68 и рН=6,86); насыщенный раствор КСl; пипетка;

оборудование: рН-метр рН-150М; стеклянный и вспомогательный электроды
 стакан на 100 мл – 3 шт.; термометр – (0...50⁰);

1. Открыть отверстия вспомогательного электрода и при необходимости долить с помощью пипетки насыщенный раствор КСl.

2. Включить адаптор в сеть и включить прибор.

3. С помощью переключателя «Режим» настроить прибор в режим установки температуры – «⁰С».

4. Измерить температуру раствора с помощью термометра и с помощью ручки настройки температуры («Температура») на дисплее установить значение температуры раствора.

5. С помощью переключателя «Режим» перевести показания прибора в режим «рН».

Калибровка рН-150 М. 1. Вращая отверткой резистор «рН_и», расположенный на боковой стене, установить его примерно в среднее положение.

2. Погрузить электроды в буферный раствор с рН = 1,68 и, вращая ось резистора «БУФЕР», установить на индикаторе значение, равное 1,68.

3. Промыть электроды дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой и погрузить во второй буферный раствор с рН = 6,86.

4. Вращая ось резистора «S» на боковой стенке прибора, установить на индикаторе значение 6,86.

5. Калибровку необходимо производить методом последовательных приближений, устанавливая последовательно несколько раз сначала ручкой «БУФЕР» значение рН первого буферного раствора, а затем вращая ось резистора «S» - значение второго буферного раствора. Калибровку производить до получения погрешности показаний $\pm 0,05$ в обоих растворах.

Лабораторная работа №8

8.1 Определение рН раствора с неизвестным значением концентрации ионов Н⁺

Цель работы: определить рН водных растворов солей с неизвестной концентрацией ионов Н⁺ и объяснить полученные результаты.

Задача: определить рН водных растворов солей с неизвестной концентрацией ионов водорода Н⁺.

Реактивы и 1н. растворы Na₂CO₃, NaNO₃ и Al₂(SO₄)₃;

оборудование: стеклянный и вспомогательный электроды; рН-метр рН-150М; стакан на 50 мл – 3 шт.;

1. Подготовить рН – метр к работе.

2. Перед измерением следует промыть электроды дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой и погрузить в исследуемый раствор.

3. Измерить рН растворов Na_2CO_3 , NaNO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и водопроводной воды. Объяснить различие рН у растворов солей.

8.2 Составление буферного раствора с заданным значением рН и определение его буферной емкости

Цель работы: приготовить ацетатный буферный раствор с заданным значением рН, экспериментально определить значение рН буферного раствора, определить буферную емкость ацетатного буферного раствора.

Задача: Определить буферную емкость раствора.

Реактивы и 0,1 М растворы NaOH , CH_3COOH , CH_3COONa ;

оборудование: рН-метр рН-150М; колба на 250 мл; стакан на 50 мл;

стеклянный и вспомогательный электроды; бюретки на 25 мл—3 шт.

1. Подготовить рН – метр к работе.
2. Получить данные у преподавателя для составления ацетатного буферного раствора: значение рН и объем буферного раствора.
3. Рассчитать требуемое количественное соотношение объемов растворов CH_3COOH и CH_3COONa по следующим уравнениям:

$$V_{\text{кис.}} = \frac{V_{\text{буф.}}}{1 + 10^{(pH-4,75)}} \quad , \quad V_{\text{сол.}} = V_{\text{буф.}} - V_{\text{кис.}} \quad ,$$

где pH – значение рН приготавливаемого буферного раствора;

$V_{\text{кис.}}$ – объем кислоты, необходимый для приготовления буферного раствора, мл;

$V_{\text{сол.}}$ – объем соли, необходимый для приготовления буферного раствора, мл;

$V_{\text{буф.}}$ – объем приготавливаемого буферного раствора.

3. При помощи бюреток отмерить требуемые объемы растворов в одну колбу и перемешать.
4. Измерить рН приготовленного буферного раствора и вычислить отклонения рН от требуемого значения:

$$\% \Delta pH = \frac{pH_{\text{ф}} - pH_{\text{н}}}{pH_{\text{н}}} \cdot 100$$

где pH_6 – требуемое значение рН;

pH_u – определенное рН-метром значение.

5. После измерения буферный раствор обратно количественно перенести из измерительного стакана в колбу, добавить из бюретки 2 мл 0,1М раствора NaOH, перемешать и измерить рН.

6. Если значение рН изменилось незначительно ($< 0,5$ единиц), то буферный раствор обратно перенести в колбу, прибавить еще 2 мл 0,1М раствора NaOH, перемешать и измерить рН. Таким образом добиться изменения рН примерно на одну единицу. Вычислить буферную емкость (B) раствора:

$$B = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{буф} (pH_k - pH_u)},$$

где B – буферная емкость раствора, $\frac{\text{моль} - \text{экв.}}{\text{л}}$;

C_{NaOH} – концентрация раствора NaOH;

pH_u – значение рН буферного раствора до добавления раствора NaOH;

pH_k – значение рН буферного раствора после добавления раствора NaOH

в количестве V_{NaOH} мл;

$V_{буф}$ – объем приготавливаемого буферного раствора.

Упражнения и задачи

- 1) В чем сущность ионного произведения воды?
- 2) Что означает понятие рН?
- 3) Что такое буферные растворы? Назовите вещества, из которых можно приготовить буферные растворы.
- 4) Объяснить механизм действия ацетатного буфера.
- 5) Что такое буферная емкость?
- 6) Что называется электродным потенциалом? Нормальным электродным потенциалом?
- 7) Вычислить рН раствора, если концентрация ионов OH^- равна 10^{-6} моль/л.
- 8) Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов H^+ (моль/л) равна:

а) $2 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$; в) $2,7 \cdot 10^{-10}$

9) Вычислить рН 0,01н раствора уксусной кислоты в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

10). Вычислить рН раствора, в 1л которого содержится 0,1 г NaOH. Диссоциацию щелочи считать полной.

Библиография

1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смартыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд.; - М.: Высшая школа, 2000 г.

9 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика – учение о скорости и механизме химической реакции, а также о факторах (концентрации, температуре, давлении, катализаторах и т.д.), влияющих на скорость химической реакции. Различают кинетику гомогенных реакций, протекающих равномерно во всем объеме, заполненном веществами, и кинетику гетерогенных реакций, протекающих только на некоторых пограничных поверхностях – на границе раздела фаз. Скорость химических реакций определяется по изменению концентрации либо одного из исходных веществ, либо одного из продуктов реакции в единицу времени. Средняя скорость реакции вычисляется по формуле:

$$V_{\text{ср.}} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (1)$$

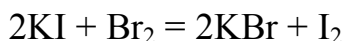
где C_1 – молярная концентрация вещества, выраженная в молях на литр, в момент времени t_1 ;

C_2 – его молярная концентрация к моменту времени t_2 .

Время может быть выражено в секундах, минутах, часах в зависимости от скорости протекания реакций. Скорость реакции всегда положительна. Знак минус имеет $\frac{\Delta C}{\Delta t}$, когда скорость реакции определяется по изменению концентрации одного из исходных веществ, а знак плюс, если скорость реакции определяется по изменению концентрации одного из продуктов реакции.

Пример

Рассчитать среднюю скорость реакции



протекающей в водном растворе, если исходная концентрация составляла 0,4 моль/л, а через 2,5 минуты стала 0,25 моль/л.

Средняя скорость реакции рассчитывается по уравнению (I), в которое подставляются данные, приведенные в задаче

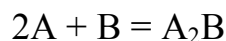
$$V_{\text{ср.}} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0,25 - 0,40}{150} = -\frac{-0,15}{150} = 0,001 \text{ моль} / \text{л} \cdot \text{с}$$

Скорость реакции зависит от концентрации и природы реагирующих веществ, температуры, катализаторов и других факторов.

Влияние концентрации на скорость химической реакции

Закон действующих масс

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действующих масс (ЗДМ): скорость химической реакции при постоянном объеме и температуре в каждый момент времени пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам. Для реакции, представленной в общем виде:



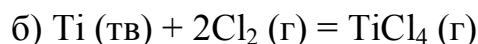
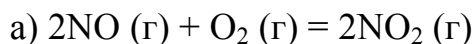
ЗДМ в математической форме записывается в виде кинетического уравнения:

$$V = K \cdot C_A^2 \cdot C_B, \quad (2)$$

где K – константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ, температуры, катализаторов и т.д и не зависящая от концентрации веществ.

Для гомогенных реакций в кинетическом уравнении учитываются концентрации всех реагирующих веществ, для гетерогенных – только концентрации жидких или газообразных веществ.

Пример Написать кинетическое уравнение для реакций:



Реакция а – гомогенная, кинетическое уравнение этой реакции

$$V = K \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}. \text{ Реакция б – гетерогенная, поэтому } V = K \cdot C^2_{Cl_2}$$

Влияние температуры на скорость химической реакции

Скорость химической реакции может измениться не только при изменении концентрации реагирующих веществ, но и при изменении константы скорости реакции (уравнение 2). Последняя зависит от температуры. Количественно влияние температуры на константу скорости реакции можно приблизительно

но оценить величиной температурного коэффициента γ , изменяющегося в пределах от 2 до 4. При повышении температуры на 10°C константа скорости реакции, а, следовательно, пропорциональная ей величина скорости реакции, при одинаковых начальных концентрациях реагирующих веществ, возрастает в 2...4 раза (правило Вант-Гоффа):

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma \quad \text{или} \quad \frac{V_{t+10}}{V_t} = \gamma, \quad (3)$$

где k_t – константа скорости реакции при температуре $t^{\circ}\text{C}$ и соответствующая ей скорость реакции V_t ;

k_{t+10} – константа скорости реакции при температуре $t^{\circ} + 10^{\circ}$ и соответствующая ей скорость реакции V_{t+10}

При повышении температуры до t° градуса изменение скорости реакции можно записать следующим образом:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4)$$

где V_1 – скорость реакции при температуре t_1 ;

V_2 – скорость реакции при температуре t_2

Пример Во сколько раз изменится скорость некоторой реакции при повышении температуры от 0 до 30°C , если при 0°C $V_0 = 1$ моль/л·с, а $\gamma = 2$?

Найдем скорость химической реакции при $t = 30^{\circ}\text{C}$. Для этого подставим данные в уравнение (4):

$$V_{30} = V_0 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = 1 \cdot 2^{\frac{30 - 0}{10}} = 8 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

Отношение $\frac{V_0}{V_{30}} = \frac{1}{8}$ или $V_{30} = 8 \cdot V_0$, т.е при повышении темпера-

туры на 30°C скорость реакции возросла в 8 раз.

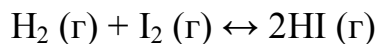
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции, одновременно протекающие в двух противоположных направлениях, называются обратимыми. Вследствие обратимости реакции не доходят до конца. В ходе таких реакций концентрации исходных веществ уменьшаются, а вместе с этим уменьшается и скорость прямой реакции $V_{np.}$. Одновременно растут концентрации продуктов реакции, и скорость обратной реакции возрастает $V_{обр.}$. Все это приводит к тому, что разность скоростей прямой и обратной реакции уменьшается и падает до нуля. В последнем случае скорости прямой $V_{np.}$ и обратной $V_{обр.}$ реакций становятся одинаковыми:

$$V_{np.} - V_{обр.} = 0; \quad V_{np.} = V_{обр.}$$

Подобное состояние системы соответствует химическому равновесию. В указанных условиях концентрации реагирующих веществ становятся вполне определенными и постоянными во времени и называются равновесными.

Пример Рассмотрим гомогенную обратимую реакцию, происходящую при постоянной температуре:



В момент равновесия $V_{np.} = V_{обр.}$ или $k_{np.} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_{обр.} \cdot [\text{HI}]^2$,

преобразуя данное уравнение, получим

$$\frac{k_{np.}}{k_{обр.}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}; \quad \frac{k_{np.}}{k_{обр.}} = K_p; \quad K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}, \quad (5)$$

где $[\text{H}_2]$; $[\text{I}_2]$; $[\text{HI}]$ – равновесные концентрации, моль/л;

K_p – константа равновесия, величина постоянная, не зависящая от концентрации веществ.

Лабораторная работа №9

Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость химической реакции и на химическое равновесие.

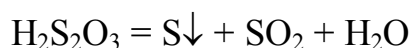
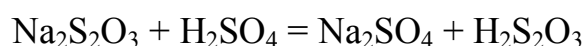
Задача: изучить влияние концентрации тиосульфата натрия на скорость химической реакции, влияние температуры на скорость химической реакции, влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие.

9.1 Влияние концентрации на скорость химической реакции

Реактивы и 0,5М раствора тиосульфат натрия, серной кислоты;

оборудование: секундомер, три бюретки, штатив с пробирками,

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ можно изучить на примере реакции:



В первую пробирку налейте из бюретки 8 мл 0,5 М раствора тиосульфата натрия, во вторую – 4 мл раствора тиосульфата натрия и 4 мл воды, в третью – 2 мл тиосульфата натрия и 6 мл воды. Таким образом, при одинаковом общем объеме растворов концентрации тиосульфата натрия в пробирках относятся, как 1:0,5:0,25.

Включите секундомер и одновременно в первую из пробирок влейте 2 мл серной кислоты. Отметьте время от момента добавления кислоты до появления в растворе опалесценции (помутнение раствора). Аналогично проделайте опыт со второй и третьей пробирками. Результаты наблюдений запишите в виде таблицы:

Таблица 1 Зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия

	Объем, мл			Относительная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время, сек.	Относительная скорость реакции $V = \frac{1}{t}$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4			
1	8	-	2	1		
2	4	4	2	0,5		
3	2	6	2	0,25		

По полученным данным построить график зависимости скорости реакции от концентрации, отложив по оси абсцисс концентрацию раствора тиосульфата натрия, по оси ординат – относительную скорость (в условных единицах).

9.2 Зависимость скорости реакции от температуры

Реактивы и 0,5М раствора тиосульфата натрия, серной кислоты;

оборудование: термостат, секундомер, три бюретки, штатив с пробирками,

Зависимость скорости реакции от температуры можно проследить на примере реакции, используемой в первом опыте.

Опыт выполняется при трех температурах. Температуры проведения опыта и количества растворов тиосульфата натрия и серной кислоты приведены в таблице 2.

Таблица 2 Зависимость скорости реакции от температуры

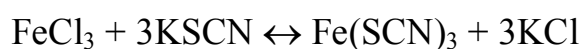
Вариант	Объем раствора, мл	Объем раствора, мл H ₂ SO ₄	Температура опыта, °С	Время, сек.	Относительная скорость реакции $V = \frac{1}{t}$
1	2	2	20		
2	2	2	30		
3	2	2	40		

Нагревание пробирки с растворами тиосульфата натрия и серной кислоты производить в термостате. Налить в 1 пробирку 2 мл раствора тиосульфата натрия, во вторую 2 мл раствора серной кислоты и поместить их в термостат на 5 минут. Через указанное время слить растворы в одну пробирку, поместить в термостат и определить, время появления опалесценции. Так же провести опыты при двух других температурах. По результатам опытов заполнить таблицу 2. Построить график зависимости скорости реакции от температуры, откладывая по оси абсцисс температуру опыта, по оси ординат – относительную скорость реакции. На основании полученных результатов сделать вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

9.3 Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие рассмотрим на примере взаимодействия между хлоридом железа (III) и роданидом калия. В результате протекания реакции образуется роданид железа (III), при этом раствор окрашивается в красный цвет, интенсивность которого зависит от концентрации вещества $Fe(SCN)_3$.

Смещение равновесия легко наблюдать по изменению интенсивности окраски раствора. Реакция протекает по уравнению:



Реактивы и оборудование: растворы хлорида железа (III) (0,002 моль/л), роданида калия (0,006 моль/л), кристаллический хлорид калия; штатив с пробирками, стакан на 100 мл, стеклянные палочки, капельницы с насыщенными растворами хлорида железа (III) и роданида калия.

Смешайте в стакане 10 мл 0,002 моль/л раствора хлорида железа (III) и 10 мл 0,006 моль/л раствора роданида калия. Получится раствор с характерной красной окраской, обусловленной присутствием малодиссоциированных молекул $Fe(SCN)_3$. Разлить полученный красный раствор поровну в 4 пробирки, 1-ую пробирку оставить для сравнения.

Во 2-ую добавить несколько капель насыщенного раствора хлорида железа (III), в 3-ю – несколько капель насыщенного раствора роданида калия. Перемешать растворы в пробирках. Во 2-ой и 3-ей пробирках окраска раствора усиливается.

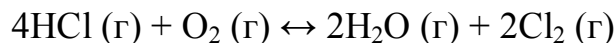
В 4-ю пробирку прибавить сухую соль хлорида калия и энергично перемешать стеклянной палочкой. Окраска раствора по мере растворения KCl заметно ослабляется. Пользуясь выражением для константы химического равновесия.

$$K = \frac{[Fe(SCN)_3][KCl]^3}{[FeCl_3]KSCN^3}$$

объяснить изменение окраски растворов во 2-ой, 3-й и 4-й пробирках. Как можно довести обратимую реакцию практически до конца?

Упражнения и задачи

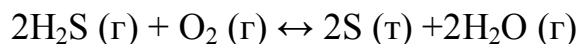
1) Во сколько раз увеличится скорость реакции



если увеличить концентрацию HCl в 6 раз?

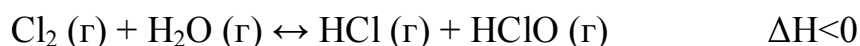
2) Во сколько раз уменьшится скорость реакции, если изменить температуру с 240°C до 200°C , $\gamma = 3$?

3) Вычислить величину константы равновесия для реакции



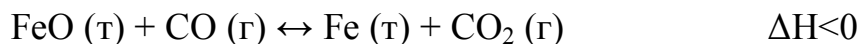
если равновесные концентрации равны $[\text{H}_2\text{S}] = 1$; $[\text{O}_2] = 2$; $[\text{S}] = 0,1$; $[\text{H}_2\text{O}] = 5$

4) Куда сместится равновесие в системе:



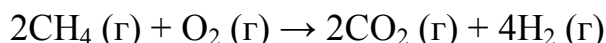
при: а) увеличении давления; б) понижении температуры?

5) Куда сместится равновесие в системе:



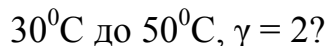
при: а) уменьшении давления; б) повышении температуры?

6) Во сколько раз уменьшится скорость реакции

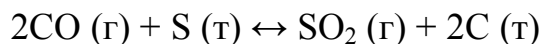


если уменьшить концентрацию CH_4 в 2 раза?

7) Во сколько раз увеличится скорость реакции, если изменить температуру с

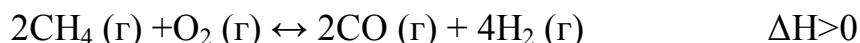


8) Вычислить величину константы равновесия для реакции



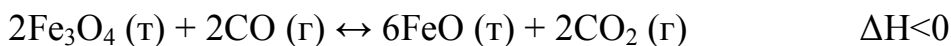
если равновесные концентрации равны $[\text{CO}] = 2$; $[\text{S}] = 0,01$; $[\text{SO}_2] = 1$; $[\text{C}] = 3$

9) Куда сместится равновесие в системе:



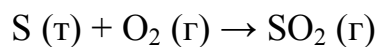
при: а) уменьшении давления; б) повышении температуры?

10) Куда сместится равновесие в системе:



при: а) увеличении давления; б) понижении температуры?

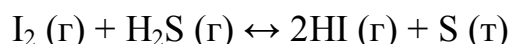
11) Во сколько раз увеличится скорость реакции



если увеличить концентрацию O_2 в 10 раз?

12) Во сколько раз уменьшится скорость реакции, если изменить температуру с 10^0C до -20^0C , $\gamma = 3$?

13) Вычислить величину константы равновесия для реакции



если равновесные концентрации равны

$$[\text{I}_2] = 2; \quad [\text{H}_2\text{S}] = 1; \quad [\text{HI}] = 5; \quad [\text{S}] = 0,5$$

14) Куда сместится равновесие в системе:



при: а) увеличении давления; б) понижении температуры?

Библиография

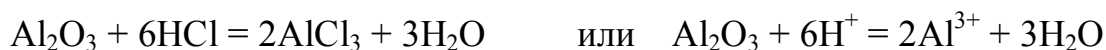
1. Хомченко Г.П. Практикум по общей и неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1980. – 67с.
2. Платонов Ф.П., Дейкова З.Е. Практикум по неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1985. – 51с.
3. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; - М.: Высшая школа, 2000 г.

10 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА p - ЭЛЕМЕНТОВ IIIA И IVA ГРУПП

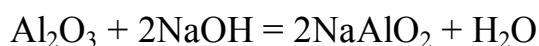
В IIIA – группу периодической системы Д.И. Менделеева входят бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Все они являются p – элементами, так как их атомы содержат на внешнем энергетическом уровне по три электрона в состоянии s^2p^1 . При незначительной затрате энергии осуществляется переход $s^2p^1 \rightarrow s^1p^2$. Поэтому элементы IIIA – группы образуют соединения, в которых проявляют степень окисления +3 (бор также и –3) и +1, хотя для таллия более устойчивой является степень окисления +1.

Внутри группы с возрастанием заряда ядра (а следовательно, и числа энергетических уровней) металлические свойства усиливаются. Алюминий является металлом, хотя и нетипичным. Химические связи, образуемые им, имеют более ионный характер. Оксид алюминия не растворяется в воде и с ней не реагирует. Он амфотерен: взаимодействует с кислотами (правда, с большим трудом) и щелочами:

а) с соляной кислотой:



б) при сплавлении с твердым гидроксидом натрия:



в) с раствором гидроксида натрия:

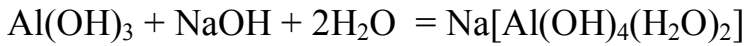


Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ – белое твердое вещество, в воде практически нерастворим. Получается косвенным путем – из солей алюминия действием на них щелочей:

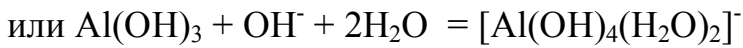


$\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид. При взаимодействии с кислотами образует соли, содержащие катионы алюминия; при взаимодействии со щелочами образует соли, в которых алюминий входит в состав аниона.

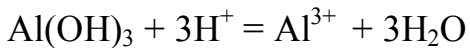
В настоящее время растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах обычно рассматривается как процесс образования гидроксолей (гидроксокомплексов). В этом случае взаимодействие со щелочью можно представить уравнением



или в ионной форме:



Растворение в кислоте можно выразить ионным уравнением:



Оксидная пленка на алюминии защищает его от коррозии. Она разрушается при действии соляной и серной кислот, едких щелочей. Концентрированная серная кислота пассивирует алюминий, т.е. упрочняет его оксидную пленку на поверхности. В отсутствие пленки алюминий обладает высокой восстановительной активностью (его $E^0 = -1,67\text{В}$).

Бор относится к микроэлементам. Биологическое действие бора еще недостаточно изучено. Известно, что бор входит в состав зубов и костей, очевидно, в виде труднорастворимых солей борной кислоты с катионами металлов. Установлено, что бор участвует в углеродно-фосфатном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений. Употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора нарушает в организме обмен углеводов и белков, что приводит к возникновению кишечных заболеваний.

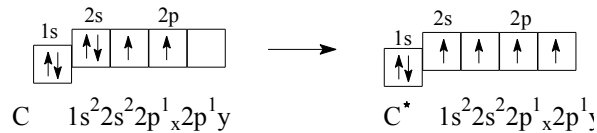
Алюминий относится к примесным микроэлементам. Алюминий концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека. Суточное потребление алюминия человеком составляет 46 мг. Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей, влияет на обмен фосфора. Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина.

Биологическая роль галлия в живых организмах почти не выяснена. В настоящее время биологическое действие индия неизвестно.

Элементы IVA - группы

IVA – группу периодической системы Д.И. Менделеева составляют p – элементы: углерод, кремний, германий, олово и свинец. Атомы этих элементов на внешнем энергетическом уровне содержат по 4 электрона в состоянии s^2p^2 , чем объясняется сходство их химических свойств.

Схема перехода атома углерода в возбужденное состояние может быть представлена так:



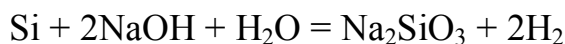
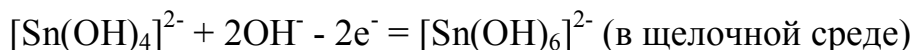
Подобные схемы можно отобразить и для остальных элементов группы. Из них следует, что в обычном состоянии эти элементы двухвалентны, так как их атомы имеют на внешнем уровне два неспаренных электрона.

В соединениях эти элементы проявляют степень окисления, равную +4 и –4, так как их атомы могут отдавать и принимать по четыре электрона (однако эта способность выражена слабо из-за малых размеров атомов и высокой энергии ионизации). Они проявляют также степень окисления +2, причем последняя с увеличением заряда ядра становится более характерной.

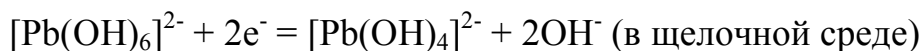
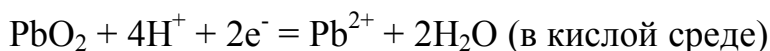
Химические связи в соединениях углерода, кремния, германия, олова (IV) и свинца (IV) носят ковалентный или преимущественно ковалентный характер, а в соединениях Sn(II) и Pb(II) – смешанный или преимущественно ионный. Олово и свинец – менее типичные и менее активные металлы, чем металлы IA-, IIА-, IIIА-групп, германий – полупроводник.

Элементы этой группы образуют оксиды типа ЭО и ЭО₂, а водородные соединения – типа ЭН₄. Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидроксиды остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у германия, а основные у свинца. От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений ЭН₄: СН₄ – прочное вещество, а РbН₄ в свободном виде не выделен.

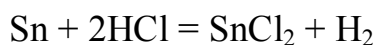
Элементы IVA – группы в свободном состоянии являются восстановителями. Поскольку для них, кроме свинца, более устойчивой является степень окисления +4, то и соединения со степенью окисления +2, как и элементарные вещества, являются восстановителями, например:



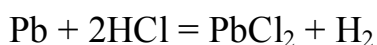
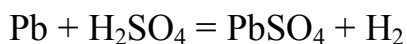
Соединения же свинца (II) весьма устойчивы. Поэтому соединения свинца (IV) являются окислителями, например:



Олово хорошо растворяется в концентрированных растворах H_2SO_4 и HCl :

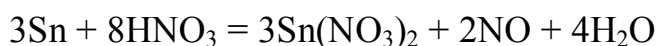


Свинец не растворяется в серной и соляной кислотах, так как покрывается пленками малорастворимых солей PbSO_4 и PbCl_2 :



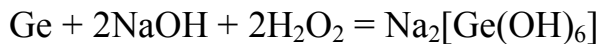
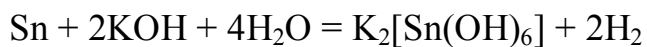
Однако с концентрированной серной кислотой образует растворимую соль – гидросульфат свинца $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ – и растворяется в такой кислоте.

Германий и олово растворяются в концентрированной азотной кислоте, образуя германиевую H_2GeO_3 и оловянную H_2SnO_3 кислоты. Олово к тому же реагирует и с разбавленной азотной кислотой:



Свинец взаимодействует и с разбавленной, и с концентрированной азотной кислотой с образованием нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Углерод и кремний не взаимодействуют с разбавленными соляной и серной кислотами, но окисляются концентрированной азотной кислотой при нагревании.

При нагревании кремний, олово и свинец растворяются в водных растворах щелочей (германий взаимодействует со щелочью лишь в присутствии окислителей):



По содержанию в организме человека (21,15%) углерод относится к микроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов.

Кремний относится к примесным микроэлементам. Больше всего кремния в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике. С нарушением обмена кремния связывают возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия.

Германий относится к микроэлементам. Биологическая роль окончательно не выяснена. Соединения германия усиливают процессы кровообращения в костном мозге. Известно также, что соединения германия малотоксичны.

Олово относится к микроэлементам. Сведения о биологической роли противоречивы. Олово попадает в организм человека с кислыми продуктами, консервированными в жестяных банках, покрытых слоем олова.

Свинец и его соединения, особенно органические, весьма токсичны. Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Установлено, что свинец – один из элементов, присутствие которых в продуктах питания влияет на развитие кариеса. Существуют многочисленные доказательства постепенного накопления свинца в растениях и тканях животных и человека в результате повседневного загрязнения окружающей среды свинцом. С пищей, водой, атмосферным воздухом человек ежедневно поглощает до 100 мг свинца. Безопасным для человека считают суточное поступление 0,2 – 2 мг свинца.

Лабораторная работа №10

Цель работы: изучение химических свойств р-элементов IIIA и IVA групп на примере металлов алюминия, свинца и их соединений.

Задача: получить и изучить химические свойства элементов на примере соединений алюминия и свинца.

Реактивы и 2 н. растворы HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NH₄OH;

оборудование: 1 н. растворы Al₂(SO₄)₃, HCl, NaOH; 30%-ный раствор NaOH; насыщенный раствор (NH₄)₂S; концентрированная HNO₃; 0,5 н растворы Pb(CH₃COO)₂, KI, Na₂CO₃, K₂CrO₄; алюминиевые стружки, кусочки свинца; лучинка, пробирки, воронка, фильтр, водяная баня.

10.1 Действие кислот на алюминий

В три пробирки налить порознь по 5 капель 2 н растворов кислот – соляной, серной и азотной – и внести в каждую пробирку немного алюминиевых стружек. Во всех ли пробирках происходит реакция?

Форма записи

Формула кислоты	Концентрация кислоты	Происходит ли реакция?	Уравнение реакции

10.2 Пассивирование алюминия

В пробирку поместить кусочек алюминия и прилить 5 капель концентрированной азотной кислоты. Через 3-4 мин слить кислоту, промыть металл водой и прилить 5 капель 2 н. раствора соляной кислоты. Почему алюминий теперь не реагирует с соляной кислотой?

10.3 Действие щелочи на алюминий

Поместить в пробирку немного алюминиевых стружек и прилить 5-7 капель 30%-ного раствора NaOH; слегка подогреть. Когда начнется энергичное выделение газа, поднести к отверстию зажженную лучинку. Что наблюдается? Составить уравнения происходящих реакций.

10.4 Свойства гидроксида алюминия

Налить в три пробирки по 4 капли 1 н. раствора сульфата алюминия. В первую и вторую пробирки прибавлять по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до образования объемистого осадка, а в третью прилить раствор гидроксида аммония. Подействовать на образовавшиеся осадки: а) раствором гидроксида натрия в избытке; б) раствором соляной кислоты; в) раствором гидроксида аммония в избытке. Написать уравнения реакций.

10.5 Гидролиз солей алюминия

Испытать на лакмус реакцию водного раствора сульфата алюминия и составить ионное уравнение гидролиза, имея в виду, что на холоду гидролиз сульфата идет до образования иона $AlOH^{2+}$.

10.6 Разложение сульфида алюминия (проводить под тягой!).

К 5 каплям 1 н раствора сульфата алюминия прибавить раствор сернистого аммония $(NH_4)_2S$. Полученный осадок отфильтровать и промыть на фильтре водой. Разделить осадок на 2 части. К одной части прилить разбавленную соляную кислоту. Что служит доказательством того, что осадок не является сульфидом алюминия? К другой части осадка прилить раствор щелочи. Что наблюдается? Что представляет собой осадок, полученный в результате взаимодействия $Al_2(SO_4)_3$ с $(NH_4)_2S$? Написать уравнения реакций.

10.7 Взаимодействие свинца с кислотами

В три пробирки поместить по маленькому кусочку свинца (около 0,1 г) и добавить по 5-6 капель 2 н. растворов кислот; в первую - соляной, во вторую - серной, в третью - азотной. Что наблюдается? Нагреть все три пробирки на водяной бане. Во всех ли пробирках протекает реакция? В какой кислоте свинец растворяется практически полностью? Написать уравнения реакции растворения свинца.

10.8 Взаимодействие свинца со щелочью

К небольшому кусочку свинца (0,1 г), помещенному в пробирку, прибавить 6-10 капель 30%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирку с содержимым подогреть на водяной бане. Написать уравнение протекающей реакции.

10.9 Малорастворимые соли свинца (II)

В шесть пробирок налить по 2-3 капли 2н раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и добавить по 2-3 капли 2н растворов: в первую—соляной кислоты, во вторую—серной кислоты, в третью—иодида калия, в четвертую—сульфида аммония, в пятую—хромата калия, в шестую—карбоната натрия. Обратит внимание на цвет каждого осадка. Написать уравнения реакций в ионном виде.

Упражнения и задачи

- 1) Чем объяснить сильное отличие в свойствах бора и алюминия?
- 2) Почему алюминий не вытесняет водород из воды, но легко вытесняет его из водного раствора щелочи?
- 3) Объяснить различное действие NH_4OH и $NaOH$ на растворы солей алюминия.
- 4) Написать уравнения реакций, если: а) алюминий вводится в щелочной раствор нитрата калия; б) карбид алюминия растворяется в концентрированном растворе щелочи.
- 5) Объяснить, почему для получения CO_2 лучше действовать на мрамор соляной кислотой, а не серной.
- 6) Как относятся к нагреванию карбонаты и гидрокарбонаты калия, натрия, магния и кальция.
- 7) На каких подуровнях находятся валентные электроны у р-элементов IVA-группы? Какая степень окисления более характерна для германия, олова и свинца?
- 8) Какая соль сильнее гидролизуеться при одинаковых условиях – гидрокарбонат или карбонат натрия? Почему?
- 9) Написать формулы возможных гидроксидов элементов IVA-группы и указать их характер (кислотный, основной, амфотерный).
- 10) Какой из оксидов и почему обладает более кислотными свойствами: SnO_2 или GeO_2 ; PbO или SnO ; PbO или PbO_2 ?
- 11) Какая из солей больше подвергается гидролизу: $SnCl_2$ или $SnCl_4$; $Sn(NO_3)_2$ или $Pb(NO_3)_2$?

Библиография

1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смартыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд и др.; - М.: Высшая школа, 2000 г.

11 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ

Побочную подгруппу VIII группы составляют девять элементов: железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt). К этой же подгруппе относятся два искусственно полученных элемента - №108 хасий Hs и №109 мейтнерий Mt.

Сходные по свойствам элементы образуют семейства. Железо, кобальт, никель образуют **семейство железа**. Остальные элементы побочной подгруппы VIII группы составляют **семейство платиновых металлов**.

Наибольший интерес представляют металлы семейства железа. Атомы этих металлов имеют одинаковое число электронных слоев (четыре). На внешнем электронном слое у этих элементов по два электрона ($\dots ns^2$). Они являются d-элементами, так как электронами заполняются d-орбитали предпоследнего электронного слоя.

Металлы семейства железа похожи по свойствам. Все эти металлы имеют большую прочность, пластичность, ковкость. Все они ферромагнитны. Железо, кобальт, никель и особенно их сплавы являются важнейшими материалами для современной техники.

В соединениях они обычно проявляют степени окисления +2 и +3. С этими степенями окисления они образуют оксиды: ЭО и Э₂O₃, которым соответствуют гидроксиды Э(OH)₂ и Э(OH)₃. Причем устойчивость в ряду Fe – Co – Ni устойчивость соединению с низшей валентностью элемента возрастает, а с внешней падает.

Железо – самый распространенный после алюминия металл на земном шаре. Его масса составляет 4% всей массы земной коры.

Железо, кобальт и никель представляют собой блестящие белые металлы с сероватым (Fe, Co) или серебристым (Ni) оттенком. В отличие от других металлов Fe, Co, Ni притягиваются магнитом.

Характеристики элементов подгруппы железа

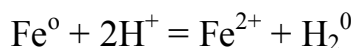
Элемент	Электронные формулы	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, эВ	Степени окисления	Температура плавления, С ⁰
Железо	...3d ⁶ 4s ²	0,126	7,87	+2,+3	1536
Кобальт	...3d ⁷ 4s ²	0,125	7,86	+2,+3	1495
Никель	...3d ⁸ 4s ²	0,124	7,64	+2,+3	1455

Значения стандартных потенциалов ($\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$; $\varphi^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27\text{В}$; $\varphi^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,28\text{В}$) позволяют отнести их к числу металлов средней химической активности. При этом железо активнее, чем кобальт и никель.

Железо устойчиво по отношению к сухому воздуху, но во влажном быстро корродирует и покрывается бурым гидроксидом $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рыхлым и не предохраняющим металл от дальнейшего окисления. Реакция образования ржавчины многостадийна; суммарно ее можно выразить уравнением:

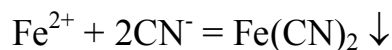


Железо легко растворяется в кислотах, вытесняя из них водород:



Концентрированная азотная кислота пассивирует железо. Отношение Fe к серной кислоте зависит от концентрации H_2SO_4 . Железу соответствуют три устойчивых оксида: FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Все они имеют преимущественно основной характер. Гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – труднорастворимые соединения; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – основание, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – проявляет слабо выраженные амфотерные свойства, что позволяет получить соль NaFeO_2 . Известны также соли железной кислоты H_2FeO_4 , в которых железо имеет степень окисления +6. Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет, а безводные соли (например, FeCl_2) бесцветны. Это объясняется образованием при растворении солей железа аквакомплексов состава $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

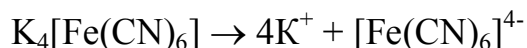
При действии цианида калия на растворы солей железа (II) получается белый осадок цианида железа:



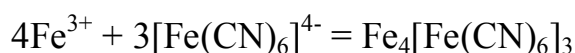
В избытке цианида калия осадок растворяется вследствие образования комплексной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, называемой гексацианоферратом (II) калия:



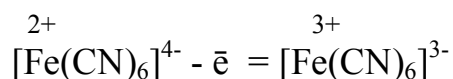
Гексацианоферрат (II) калия, кристаллизующийся с тремя молекулами воды $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ называется также желтой кровяной солью. При растворении в воде желтая кровяная соль диссоциирует на ионы:



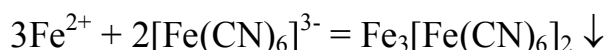
Анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ является чувствительным реактивом на ионы Fe^{3+} :



Образующийся осадок имеет характерную синюю окраску (берлинская лазурь). Под действием окислителей гексацианоферраты (II) переходят в гексацианоферраты (III):



Гексацианоферрат (III калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) называется также красной кровяной солью. Ее анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ служит чувствительным реактивом на ионы Fe^{2+} :



Образующийся осадок имеет характерный интенсивный синий цвет (турнбулева синь).

Железо и кобальт – необходимые микроэлементы живых организмов. Железо – биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Общая масса железа в организме взрослого человека примерно 5 г. Металлическое железо мало токсично, а соединения Fe(II) и Fe(III) в больших количествах опасны для здоровья.

Наиболее важными с физиологической точки зрения являются железосодержащие белки: гемоглобин, миоглобин, цитохромы, пероксидазы, каталаза. Гемоглобин – главная составная часть эритроцитов. Обеспечивает внешнее ды-

хание, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям. Миоглобин, цитохромы, каталаза обеспечивает клеточное дыхание.

Кобальт является одним из важнейших биогенных элементов. Общая масса кобальта в организме человека примерно 1,2 мг. Кобальт находится в форме цианкобаламина (жирорастворимый витамин В₁₂) и его аналогов.

Лабораторная работа №11

Цель работы: Изучение химических свойств элементов VIII В - группы на примере.

Задача: Получить и изучить химические свойства элементов на примере железа, кобальта, никеля.

Реактивы и оборудование: 2н растворы: FeSO₄, CoCl₂, NiSO₄, FeCl₃, KI; конц. растворы CoCl₂, NH₄CNS; 2н раствор NaOH; бромная вода; гранулы цинка; диэтиловый эфир; аниловый спирт.

11.1 Получение гидроксидов металлов

В конические пробирки поместить отдельно по 2-3 капли растворов солей железа (II), кобальта (II) и никеля (II) и подействовать на них по каплям 2н. раствором щелочи. Наблюдать выпадение осадков. Осадок в пробирке с солью железа при перемешивании стеклянной палочкой бурет вследствие образования Fe(OH)₃. В пробирке с солью кобальта сначала выпадает осадок основной соли, который при добавлении щелочи и нагревании переходит в розовый: Co(OH)₂.

В пробирки с осадками кобальта и никеля добавить по 3-5 капель бромной воды (тяга!). В какой пробирке заметно протекает реакция?

Пробирку с Ni(OH)₂ и бромной водой нагреть на водяной бане. Протекает реакция



Сделать вывод об относительной легкости окисления ионов Fe²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺. Чем объясняется различное отношение гидроксидов железа, кобальта и никеля к кислороду воздуха?

11.2 Окислительные свойства иона железа (III)

В две конические пробирки внести по 4-5 капель раствора FeCl_3 . В первую добавить 2-3 капли раствора иодида калия, во вторую бросить кусочек цинка. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

11.3 Образование роданидного комплекса кобальта (II)

В пробирку с 3 каплями концентрированного раствора хлорида кобальта (II) прибавить 8 капель концентрированного раствора роданида аммония или несколько кристаллов твердой соли. Отметить цвета раствора – цвет иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Написать уравнение реакции. К полученному раствору прибавлять по каплям дистиллированную воду до получения розовой окраски. Чем она вызвана? Затем в эту же пробирку добавить 8-10 капель смеси эфира с амиловым спиртом и сильно взболтать. Чем объяснить получение в эфирном слое цвета, характерного для комплекса.

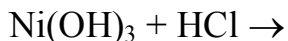
На основании проделанных опытов сделать заключение об устойчивости комплекса в воде и эфирном слое. Эту реакцию используют для обнаружения кобальта.

Упражнения и задачи

- 1) В чем состоит сходство железа, кобальта и никеля?
- 2) Как получить в лабораторных условиях $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$?
- 3) Какой из ионов более сильный восстановитель – Fe^{2+} , Co^{2+} или Ni^{2+} ? Привести примеры соответствующих реакций.
- 4) Написать уравнения реакций взаимодействия железа, кобальта и никеля с разбавленной азотной кислотой: а) при комнатной температуре; б) при нагревании.
- 5) Составить уравнения реакций превращения веществ:
 - а) $\text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
 - б) $\text{CoS} \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$
- 6) Какие степени окисления характерны для металлов семейства железа?
- 7) Охарактеризовать отношение железа, кобальта и никеля к кислотам.

8) Написать уравнения реакций взаимодействия гидроксидов железа (III), кобальта (III) и никеля (III) с соляной и серной кислотами.

9) Закончить уравнения реакций:



10) Как взаимодействуют платина и палладий с водородом?

11) Какова формула карбонита кобальта:

а) $\text{Co}(\text{CO})_4$; б) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Библиография:

1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд и др.; - М.: Высшая школа, 2000 г.

12 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ VIB ГРУППЫ

Элементы хром Cr, молибден Mo и вольфрам W составляют побочную подгруппу шестой группы.

Атомы хрома и молибдена на внешнем электронном слое имеют по одному электрону $\dots ns^1$, вольфрам – два электрона $\dots 6s^2$. В атомах этих элементов последними заполняются электронами d-орбитали предвнешнего электронного слоя. Это d-элементы. Строение атомов этих элементов обуславливает их металлический характер и отличие от элементов главной подгруппы.

Элементы подгруппы хрома в своих соединениях проявляют степени окисления от +2 до +6. Сверху вниз в подгруппе устойчивость соединений с более высокими степенями окисления металлов увеличивается.

Хром, молибден и вольфрам – это серебристо-белые металлы, очень твердые, имеют высокие температуры плавления. Некоторые характеристики атомов данных элементов и образуемых ими простых веществ сведены в таблице

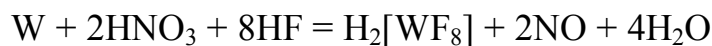
Таблица 1 **Некоторые характеристики элементов подгруппы хрома**

Элемент	Электронные формулы последнего и предпоследнего слоев	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, эВ	Степени окисления	Температура плавления, С ⁰	Плотность, г/см ³
Хром	$\dots 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	0,125	6,76	+2,+3,+6	1890	7,20
Молибден	$\dots 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	0,136	7,10	+3,+4,+5,+6	2625	10,20
Вольфрам	$\dots 5s^2 5p^6 5d^5 6s^1$	0,140	7,98	+3,+4,+5,+6	3410	19,30

Молибден и вольфрам вследствие лантаноидного сжатия имеют близкие радиусы атомов и ионов Э^{6+} . Это объясняет большее сходство в свойствах Mo и W между собой, чем между каждым из них и хромом.

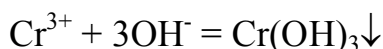
Как и в других подгруппах d-элементов, с ростом порядкового номера элемента в ряду Cr-Mo-W химическая стойкость металлов заметно повышается. Так, хром растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, вытесняя из

них водород, а вольфрам можно растворить только в горячей смеси плавиковой и азотной кислот:



В присутствии окислителей молибден и вольфрам взаимодействуют со щелочами. Продуктом взаимодействия является соль молибденовой или вольфрамовой кислоты $\text{Na}_2\text{ЭO}_4$. В мелкораздробленном состоянии при нагревании хром, молибден и вольфрам могут окисляться неметаллами. В кислороде они сгорают, образуя оксиды Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 .

Оксид Cr_2O_3 – темно-зеленый порошок, он тугоплавок и химически инертен. В воде, кислотах и щелочах Cr_2O_3 не растворяется. Соответствующий ему гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ получают косвенным путем (действием щелочей на соли Cr^{3+}):



$\text{Cr}(\text{OH})_3$ образуется в виде сине-серого осадка, растворимого в кислотах и щелочах:



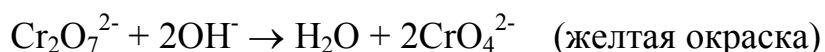
Катион $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ сине-фиолетового цвета, а анион $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ изумрудно-зеленого. Соли типа $\text{Me}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ называются хромитами.

Высший оксид хрома CrO_3 (триоксид хрома) проявляет только кислотные свойства. Ему соответствуют две кислоты – хромовая H_2CrO_4 и двуххромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Триоксид хрома – энергичный окислитель; со многими восстановителями реагирует со взрывом; ядовит.

Малоустойчивые кислоты H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ образуют вполне устойчивые соли – хроматы (K_2CrO_4) и дихроматы ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Склонность к переходу $\text{Cr}^{6+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ обуславливает применение хроматов и дихроматов в качестве окислителей. Легко осуществим взаимный переход хроматов в дихроматы (и обратно), который можно выразить следующим уравнением реакции:



Это равновесие очень подвижно; его можно смещать, подкисляя или подщелачивая раствор:



Хром обнаруживается в растительных и животных организмах. В организме взрослого человека содержится примерно 6 г хрома. Металлический хром нетоксичен, а соединения Cr(III) и Cr(VI) опасны для здоровья. Производные хрома (VI) обладают канцерогенными свойствами. 0,25-0,3 г дихромата калия вызывает летальный исход.

Молибден – относится к металлам жизни, является одним из важнейших биоэлементов. Молибден входит в состав различных ферментов; он обеспечивает мягкую фиксацию азота растениями: превращает в аммиак или азотсодержащие продукты. Потребление молибдена с продуктами питания 0,1-0,3 мг/сутки. Избыточное содержание молибдена вызывает остеопорозы.

Вольфрам – микроэлемент. Его роль в организме изучена недостаточно. Анионная форма вольфрама легко адсорбируется в желудочно-кишечном тракте. Металлический вольфрам и его катионные формы не адсорбируются в организме.

Лабораторная работа №12

<i>Цель работы:</i>	Изучение химических свойств элементов подгруппы хрома.
<i>Задача:</i>	Определить влияние среды на образование состава продуктов.
<i>Реактивы и оборудование:</i>	2н растворы: CrCl ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , KI, NaNO ₂ , Na ₂ SO ₃ конц. р-р HCl; 2н растворы: NaOH, NH ₄ OH; 1н раствор H ₂ SO ₄ ; 0,1н HCl; конц. HCl; бензол; гранулы цинка, индикаторная бумага, пробирки, водяная баня.

12.1 Получение соединения хрома (II)

В цилиндрическую пробирку внести 10-15 капель раствора хлорида хрома (III), добавить 5-7 капель концентрированного раствора соляной кислоты и около миллилитра бензина или бензола. Последние, образуя верхний слой, предохраняют хром (II) от окисления кислородом воздуха.

После этого в пробирку внести 1-2 маленькие гранулы цинка. Обратить внимание на изменение окраски раствора. Составить уравнение реакции. Полученный раствор хлорида хрома (II) сохранить для следующего опыта.

12.2 Получение гидроксида хрома (II)

К 5-7 каплям раствора хлорида хрома (II), полученного в опыте 1, прибавлять по каплям избыток раствора щелочи. Что образуется? Какими свойствами обладает гидроксид хрома (II)?

12.3 Получение и свойства гидроксида хрома (III)

В две конические пробирки внести по 5 капель раствора соли хрома (III) и добавить по каплям разбавленный раствор аммиака до образования обильного осадка гидроксида хрома (III). В одну из пробирок прилить 1н. раствор серной кислоты, в другую – 2н. раствор гидроксида натрия до растворения осадков. Отметить цвет растворов.

Затем во вторую пробирку по каплям добавлять 0,1н. раствор соляной кислоты до появления мути или осадка. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения всех протекающих реакций.

12.4 Гидролиз солей хрома (III)

С помощью индикаторной бумаги определить реакцию (кислая, нейтральная или щелочная) водных растворов солей хрома (III), имеющихся в лаборатории. Затем в коническую пробирку внести 10 капель раствора соли хрома (III), добавить по каплям раствор карбоната натрия, наблюдать образование осадка. Карбонат хрома не образуется, так как в водном растворе подвергается полному гидролизу. Написать уравнение реакции гидролиза.

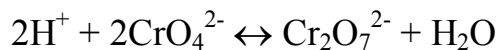
12.5 Окислительные свойства дихроматов

В три конические пробирки налить по 4-5 капель раствора дихромата калия и добавить по 2-3 капли раствора серной кислоты. Затем в первую пробирку прилить 2-3 капли раствора иодида калия, во вторую и третью столько же соответственно растворов нитрита и сульфита натрия. Нагреть растворы в пробирках на водяной бане и наблюдать изменение окраски. Составить уравнения соответствующих реакций методом полуреакций.

Упражнения и задачи

1) Сравнить строение атомов и свойства элементов VIA- и VIB-групп периодической системы Д.И. Менделеева.

2) В каком направлении и почему будет смещаться равновесие



при добавлении: а) щелочи; б) кислоты?

3) Закончить составление уравнений следующих реакций, протекающих при прокаливании:



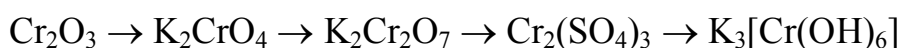
4) Для каких соединений хрома характерны окислительные свойства? Привести примеры реакций, в которых проявляются эти свойства.

5) В какой среде – кислой или щелочной – наиболее выражены окислительные свойства хрома (III)? Чем это объясняется?

6) Что происходит при добавлении раствора сульфида натрия к растворам:

а) хлорида хрома (II), б) хлорида хрома (III)? Написать уравнения реакций.

7) Как осуществить превращения:



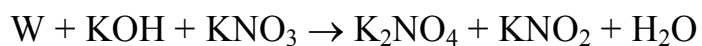
8) Какова реакция водных растворов хромата и дихромата калия: Ответ обосновать.

9) Закончить уравнения реакций:



10) Какая масса молибдена (VI) с массовой долей примесей 4% и какая масса кремния необходимы для получения 1 кг молибдена?

11). Вольфрам растворяется в смеси расплавленных KOH и KNO₃. Реакция протекает по схеме:



Какую массу вольфрама надо растворить, чтобы получить 6,52 г вольфрамата калия?

Библиография

1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд и др.; - М.: Высшая школа, 2000. – 560с.

13 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Медь Cu и ее электронные аналоги - серебро Ag и золото Au – являются элементами побочной подгруппы первой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Электронная структура атомов элементов подгруппы меди может быть выражена формулой $...(n-1)d^{10}s^1$, где n – номер внешнего электронного слоя, совпадающий с номером периода в периодической системе.

Наличие одного неспаренного электрона во внешнем электронном слое атома ($ns^1 \uparrow$) объясняет одновалентное состояние рассматриваемых металлов. Причем соединения серебра (I) являются единственно устойчивым для этого элемента.

Энергетический подуровень $(n-1)d$ предвнешнего электронного слоя в атомах Cu, Ag и Au должен быть заполнен девятью электронами $...(n-1)d^9ns^2$. «Провал» электрона из внешнего слоя в предвнешний $...(n-1)d^{10}ns^1$ способствует завершению построения подуровня $(n-1)d$, но еще не обеспечивает его стабильности. «Провалившийся» электрон в отличие от остальных спаренных электронов подвижен и может при возбуждении атома переходить во внешний электронный слой:



Поэтому для меди, серебра и золота типичны также двух- и трехвалентные состояния. Наиболее устойчивы соединения меди, в которых она имеет степень окисления +2 (CuO, CuSO₄ и др.) и соединения золота, в которых степень окисления его +3 (AuCl₃ и др.).

Медь, серебро и золото представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цвета. Все они (особенно Au) характеризуются исключительной пластичностью.

Таблица 1 **Некоторые характеристики элементов подгруппы меди**

Элемент	Электронные формулы последнего и предпоследнего слоев	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, эВ	Степени окисления	Температура плавления, С ⁰	Плотность, г/см ³
Cu	...3d ¹⁰ 4s ¹	0,128	7,72	+1,+2	1083	8,96
Ag	...4d ¹⁰ 5s ¹	0,144	7,57	+1	960,8	10,50
Au	...5d ¹⁰ 6s ¹	0,144	9,22	+3	1063	19,32

Медь по электрической проводимости уступает только серебру. В связи с этим около 40% всей добываемой меди идет на изготовление электрических проводов и кабелей. Этой области применения металла способствуют исключительная пластичность и тягучесть меди. Из нее можно вытянуть проволоку диаметром 0,001 мм. У всех металлов подгруппы меди положительные стандартные электродные потенциалы, что свидетельствует об их низкой химической активности. В ряду напряжений все три металла располагаются правее водорода.

Медь – биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Общая масса меди в организме взрослого человека примерно 100 мг. Ежедневно организму требуется 2,5 – 5,0 мг меди. Медь необходима для усвоения железа, в частности, при синтезе цитохромоксидазы, которая содержит и железо, и медь. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов. Широкое применение меди и ее соединений в промышленности и сельском хозяйстве повышает риск отравления этими веществами. Отравления обычно связаны со случайной передозировкой инсектицидов, вдыханием порошка металла, заглатыванием растворов солей меди. Большую опасность представляют напитки, хранящиеся в медных сосудах без защитного покрытия стенок.

В организме взрослого человека обнаруживается около 1 мг серебра и до 10 мг золота. Антисептические свойства растворимых солей серебра известны с древних времен. В настоящее время это свойство «серебряной» воды использу-

ется моряками в дальних плаваниях. Токсичное действие соединений серебра, обусловлено тем, что ионы серебра взаимодействуют серо- и азотсодержащими группами белков, нуклеиновых кислот и других биоорганических веществ.

Механизм токсического действия соединений аналогичны механизму токсического действия соединений меди и серебра. В соответствии с общим правилом для тяжелых металлов одной группы токсичность возрастает с увеличением атомного номера в ряду: Cu, Ag, Au.

Лабораторная работа №13

Цель работы: Изучение химических свойств элементов I В - группы

Задача: Получить и изучить химические свойства соединений меди.

Реактивы и оборудование: 2н растворы: CuSO₄, 10%-й Na₂CO₃, Cu(NO₃)₂, CuCl₂, KI,

Na₂S₂O₃; 2н раствор NaOH; 30%-й раствор NaOH; лакмусовая бумага.

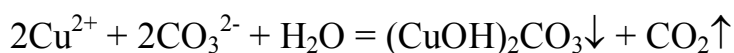
13.1 Получение и свойства гидроксида меди (II)

В коническую пробирку внести 5-7 капль раствора соли меди (II) и добавить такой же объем раствора щелочи. Каков цвет выпавшего осадка?

Перемешать стеклянной палочкой осадок в пробирке, а затем содержимое разделить на две части. К одной части добавить разбавленный раствор соляной кислоты, к другой – концентрированный раствор щелочи (30%-ный раствор). Что наблюдается? К каким гидроксидам по своим свойствам относится гидроксид меди (II)?

13.2 Гидролиз солей меди (II)

Поместить в коническую пробирку 3-5 капль раствора сульфата меди (II) и добавить такой же объем 10%-ного раствора соды. Выпадает зеленый осадок – карбонат гидроксомеди (II):

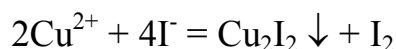


13.3 Гидролиз сульфата меди (II)

Нанести на полоски синей и красной лакмусовой бумаги по 1-2 капли раствора сульфата меди (II). Какая реакция среды? Повторить этот опыт с растворами нитрата и хлорида меди. Написать уравнения реакций гидролиза в ионной форме.

13.4 Окислительные свойства иона меди (II)

К 3-5 каплям раствора сульфата меди (II) добавить столько же раствора иодида калия. Наблюдать изменение цвета раствора и выпадение осадка. Чтобы определить цвет осадка, следует удалить выделившейся иод. Для этого внести в пробирку несколько капель тиосульфата натрия до полного исчезновения желтой окраски иода. Каков цвет осадка? Уравнение реакции



При приливании избытка тиосульфата натрия иодид меди (I) может перейти в раствор с образованием соединения $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Упражнения и задачи

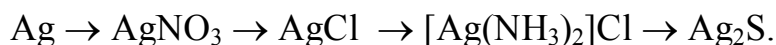
- 1) Дать краткую характеристику металлов IV-группы, рассмотрев: а) электронные конфигурации; б) положение в ряду стандартных электродных потенциалов; в) отношение к кислотам; г) проявляемые степени окисления; д) характер гидроксидов.
- 2) Почему восстановительные свойства у металлов IV-группы выражены слабее, чем у металлов IA-группы?
- 3) Какой гидроксид имеет более основной характер – CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$? Почему?
- 4) Закончить уравнения реакций и подобрать коэффициенты:
 - а) $\text{CuI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \dots$
 - б) $\text{Au}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Au} + \dots$
- 5) Какие из перечисленных соединений взаимодействуют с раствором аммиака:
 - а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$;
 - б) AgCl ;
 - в) AgI .

6) С каким из перечисленных веществ взаимодействует концентрированная HNO_3 : а) NaOH ; б) CuO ; в) Ag ; г) KCl .

7) Написать уравнения реакций взаимодействия меди с разбавленной (1:2) и концентрированной азотной кислотой. Почему медь не растворяется в соляной кислоте.

8) Почему ион аммония серебра неустойчив в кислой среде?

9) Составьте уравнения реакций протекающих по схеме:



Напишите уравнение реакции растворения золота в «царской водке».

Библиография

1. Г.П. Хомченко, И.К. Цитович Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1978.
2. Д.А. Князев, С.Н. Смартыгин Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
3. Н.Л. Глинка Общая химия. – Химия, 1985.
4. Н.Л. Глинка Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл – Пресс, 1997.
5. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов /Ю.А. Ершов, В.А.Попков, А.С. Берлянд и др.; - М.: Высшая школа, 2000. – 560с.

14 ОЧИСТКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

В лабораторной практике чаще всего применяются следующие методы очистки веществ: перекристаллизация, возгонка, перегонка и поглощение.

Для твердых веществ применяется перекристаллизация и возгонка, для очистки жидкостей – фильтрование и перегонка, для очистки газов – поглощение газов-примесей различными веществами.

Очистка перекристаллизацией основана на изменении растворимости вещества с изменением температуры. Для большинства веществ с повышением температуры раствора растворимость возрастает. Чаще всего растворимость вещества выражают числом граммов его, насыщающих 100 г растворителя при данной температуре. Растворимость некоторых солей приведена в таблице 1.

Таблица 1 **Растворимость некоторых солей, г/100 г воды**

соль	Температура, °С										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
KNO ₃	13,1	20,8	31,8	46,2	64,2	86,1	110,2	137,7	168,5	204,0	244,5
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	1,3	1,6	2,7	3,9	6,7	10,5	20,3	24,4	31,5	41,0	52,5
K ₂ Cr ₂ O ₇	5,0	8,5	13,1	18,2	29,2	37,0	50,5	61,5	73,0	96,2	102,0
NH ₄ Cl	29,4	35,3	37,2	41,4	48,8	50,4	55,2	60,2	65,6	71,3	77,3
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O	2,4	3,2	4,5	6,0	8,2	10,7	-	-	-	-	-

Как видно из таблицы, например, растворимость кристаллогидрата Na₂B₄O₇ · 10 H₂O при 90⁰С равна 41, т.е. при данной температуре в 100 г воды может раствориться 41 г кристаллической соли. Эта предельная растворимость отвечает концентрации насыщенного раствора при 90⁰С. Если такой раствор охладить до 20⁰С, а растворимость при данной температуре равна 2,7 г/100 г воды, то разность 41 – 2,7 = 38,3 – число граммов соли, кристаллизующийся из раствора при охлаждении.

Лабораторная работа №14

Цель работы: привить студентам навыки грамотного выполнения эксперимента, расчетов и математической обработки результатов опыта.

Задача: ознакомить студентов с методами очистки жидких, твердых и газообразных веществ, научить правильно выбрать подходящий растворитель для кристаллизации кристаллических веществ на основании таблиц растворимости.

Реактивы и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (технический),

оборудование: термостойкие стаканы на 100 мл, стеклянные воронки, фильтровальная бумага, пергаментная бумага, стеклянные палочки, электроплитка, термометр, лабораторные весы ВЛКТ-500, шпатель, скальпель.

Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ – белые призматические кристаллы, при нагревании они сначала плавятся, затем вспучиваются, теряя кристаллизационную воду. Хорошо растворим в воде. Водные растворы имеют щелочную реакцию.

14.1 Очистка кристаллического тетрабората натрия (буры)

Взвесить 12 г безводной $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на пергаментной бумаге, перенести в химический стакан и при 90°C , помешивая стеклянной палочкой, растворить в 50 мл воды. Горячий раствор быстро отфильтровать через складчатый фильтр в стеклянный стакан. Фильтрат под струей холодной воды охладить до 20°C . Выпавшие кристаллы отфильтровать через складчатый фильтр, осадок высушить между листами фильтровальной бумаги и взвесить на лабораторных весах. Рассчитать практический выход чистого $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ и оформить расчеты.

Пример расчета

Пусть 12 г безводной буры растворены при 90°C в 50 мл воды. После кристаллизации масса чистой буры оказалась равной 18 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Опре-

делить процентное содержание выхода буры, если в 100 мл воды при 20⁰С содержится 2,64 г буры (безводной).

Решение:

1) Сколько буры останется в 50 мл воды при охлаждении до 20⁰С?

$$2,64 \cdot 50/100 = 1,32 \text{ г}$$

2) Сколько безводной буры выкристаллизуется?

$$12 - 1,32 = 10,68 \text{ г}$$

3) Сколько Na₂B₄O₇ · 10 H₂O должно образоваться при кристаллизации?

$$x = m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) \cdot M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) / M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) =$$

$$10,68 \cdot 381,42/201,42 = 20,2 \text{ г}$$

4) Каков процент выхода?

$$\eta = 18 \text{ г} \cdot 100\%/20,2 \text{ г} = 89,1\%$$

Упражнения и задачи

1) Для чего необходимо непрерывно перемешивать раствор при кристаллизации?

2) Сколько граммов соли дихромата калия K₂Cr₂O₇ нужно взять, чтобы получить насыщенный при 100⁰С раствор, исходя из объема воды 200 мл?

3) Что общего между возгонкой и перегонкой?

4) Пользуясь таблицей растворимости, вычислить количество хлорида аммония, необходимое для приготовления насыщенного при 60⁰С раствора, исходя из объема воды 400 мл.

5) Как из морской воды получить чистую воду?

6) Сколько граммов хлорида аммония содержится в 405 г насыщенного при 15⁰С раствора, если растворимость этой соли при той же температуре равна 35 г в 100 г воды?

7) От каких примесей очищается водопроводная вода при фильтрации и перегонке?

8) Растворимость нитрата калия при 60⁰С равна 110 г, а при 0⁰С 15 г в 100 г воды. Сколько соли выпадет в осадок, если 840 г насыщенного при 60⁰С раствора охладить до 0⁰С?

9) На чем основан метод очистки газов?

10) 21,42 г безводного оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ растворены в 200 мл воды при 50°C . Сколько граммов безводной соли выкристаллизуется при понижении температуры до 0°C ? Пересчитать на кристаллогидрат. Определить процентный выход, если после перекристаллизации и высушивания образовалось 16 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Библиография

1. Хомченко Г.П. Практикум по общей и неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1980. – 335с.
2. Семишин В.И. Лабораторные работы по общей химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 272с.
3. Леснова Е.В. Практикум по неорганическому синтезу. – М.: Высшая школа, 1969. – 224с.

15 КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вода, являясь весьма слабым электролитом, в очень малой степени диссоциирует на ионы:



Применим к этому обратимому процессу закон действующих масс. Тогда будем иметь:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (1)$$

где K – константа диссоциации воды, которую можно вычислить, например, по данным измерения электропроводности. При 22°C $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Так как вода мало диссоциирована крайне мало, то в уравнении (1) концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать величиной постоянной. Численно

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,56 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Уравнение (1) можно переписать так:

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

где K_w – ионное произведение воды.

Подставляя значения K и $[\text{H}_2\text{O}]$ в уравнение (2), получим численное значение ионного произведения воды при 22°C .

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Зависимость K_w от температуры иллюстрируется следующими данными:

t, C^0	10	22	30	50	100
K_w	$0,36 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,89 \cdot 10^{-14}$	$5,6 \cdot 10^{-14}$	$74 \cdot 10^{-14}$

Таким образом, K_w – величина постоянная лишь при постоянной температуре.

Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются **нейтральными растворами**. При 22°C в нейтральных растворах концентрация как ионов водорода, так и гидроксид-ионов равна 10^{-7} моль/л. **В кислых растворах** больше концентрация ионов водорода, **в щелоч-**

ных – концентрация гидроксид-ионов. Но какова бы ни была реакция раствора, произведение концентраций ионов водорода и гидроксид – ионов остается постоянным.

Отсюда следует, что степень кислотности и степень щелочности раствора можно выразить с помощью концентраций ионов H^+ или OH^- :

Нейтральный раствор $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л,

Кислый раствор $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л,

Щелочной раствор $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель и обозначать символом рН.

Водородным показателем рН называют десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+] \quad \text{или} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

где $[H^+]$ - концентрация ионов водорода, моль/л.

Например:

если $[H_3O^+] = 10^{-5}$ моль/л, то рН = 5; если $[H_3O^+] = 10^{-9}$ моль/л, то рН = 9 и т.д. В кислых растворах рН < 7, и тем меньше, чем кислее раствор. Наоборот, в щелочных растворах рН > 7, и тем больше, чем больше щелочность раствора.

Гидроксильным показателем рОН называют десятичный логарифм концентрации гидроксид-ионов, взятый с обратным знаком:

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad \text{или} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

где $[OH^-]$ - концентрация гидроксид-ионов, моль/л.

Тогда будем иметь

$$pH + pOH = 14; \quad pOH = 14 - pH.$$

Наглядно зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной рН и реакцией раствора можно выразить схемой



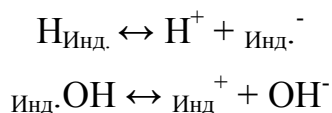
Из схемы видно, что чем меньше рН, тем больше концентрация ионов H^+ , т.е. выше кислотность среды; и наоборот, чем больше рН, тем меньше концентрация ионов H^+ , т. е. выше щелочность среды.

Для измерения рН существуют различные методы. Приближенно реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов, называемых **индикаторами**, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Они представляют собой слабые органические кислоты или слабые основания, недиссоциированные молекулы которых имеют другую окраску, чем образуемые ими ионы. Наиболее распространенные индикаторы – метиловый оранжевый, метиловый красный, фенолфталеин, лакмус.

Например: недиссоциированные молекулы лакмуса – красного цвета, а образуемые им анионы – синего цвета; молекулы фенолфталеина – бесцветны, а его анионы окрашены в интенсивно малиновый цвет.

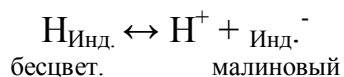
Неодинаковая окраска объясняется различным строением молекул и ионов органического вещества, играющего роль индикатора.

Для них, как и для всяких других слабых электролитов, написать соответствующие уравнения диссоциации:



Прибавление к раствору индикатора кислоты или щелочи, т.е. увеличение или уменьшение концентрации водородных ионов сдвигает равновесие диссоциации индикатора и вызывает внутримолекулярную перегруппировку, вследствие чего изменяется окраска раствора.

Если, например, к раствору фенолфталеина, диссоциация которого выражается уравнением:



добавить кислоты, то вследствие увеличения концентрации H^+ - ионов равновесие сдвигается влево, т.е. в сторону образования бесцветных молекул ($\text{H}_{\text{Инд.}}$); прибавление щелочи (OH^- - ионов), связывающей H^+ - ионы, вызывает смещение равновесия вправо, т.е. в сторону увеличения концентрации ионов Инд.^- , окрашенных в малиновый цвет.

Изменение окраски индикатора замечается глазом только в известных пределах значений рН. Например, лакмус при рН = 5, имеет красную окраску, не изменяющуюся при дальнейшем увеличении $[\text{H}^+]$; при рН=8, лакмус имеет синюю окраску, не изменяющуюся при уменьшении $[\text{H}^+]$. В интервале рН от 5,0 до 8,0 происходит постепенный переход окраски лакмуса от красной до синей.

Этот промежуток между двумя значениями рН, внутри которого изменяется окраска данного индикатора, называется **областью перехода**, или **интервалом индикатора**.

Кислотно-основные индикаторы (рН-индикаторы) – органические кислоты и основания, изменение окраски которых зависит от рН среды. (таблица 1).

Таблица 1 **Переход окраски индикатора**

№	Индикатор	Интервал рН	Изменение окраски индикатора при возрастании рН
1	Лакмус	5,0 – 8,0	Красная → фиолетовая → синяя (розовая)
2	Метилоранж	3,1 – 4,4	Красная (розовая) → оранжево-желтая → желтая
3	Тимоловый синий	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	Красная → желтая Желтая → синяя
4	Фенолфталеин	8,0 – 9,6	Бесцветная → красная (малиновая)

Приведем значения рН некоторых наиболее известных растворов с указанием соответствующей им реакции среды. Так, у желудочного сока рН 1,7 (сильнокислая реакция), у торфяной воды рН 4 (слабокислая), у дождевой воды рН 6 (слабокислая), у водопроводной воды рН 7,5 (слабощелочная), у крови рН

7,4 (слабощелочная), у слюны рН 6,9 (слабокислая), у слез рН 7 (нейтральная).

Соки некоторых овощей и плодов имеют следующие значения рН:

Огурец	6,92	Щавель	3,74
Морковь «каротель»	6,67	Яблоки сорта	
Столовая брюква.....	6,27	коричное	3,70
Розовый картофель .	5,92	кавказский ранет	4,64
Редька	5,32	антоновка	2,50

Переход окраски индикаторов в растворах кислот, оснований и солей приведены в таблице 2.

Для более точного определения рН раствора используется метод анализа, основанный на измерении ЭДС и электродных потенциалов, как функции концентрации анализируемого раствора (**потенциометрия**).

Таблица 2

Окраска индикаторов в растворах кислот, оснований и солей

Индикатор	Вода	Раствор кислоты	Раствор щелочи	Раствор соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, например, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
	Раствор соли, образованной сильной кислотой и сильным основанием, например, NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KI , BaBr_2	Раствор соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, например, CuCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Раствор соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, например, Na_2S , K_2CO_3 , Na_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	
Лакмус	Фиолетовый	Красный	Синий	Фиолетовый
Фенолфталеин	Бесцветный	Бесцветный	Малиновый	Бесцветный
Метилоранж	Оранжевый	Розовый	Желтый	Оранжевый
Значение pH (реакция среды)	pH=7 Нейтральная	pH<7 кислая	pH>7 щелочная	pH≈7 слабо-кислая или слабо-щелочная, практически нейтральная

Лабораторная работа №15

Цель работы: научиться определять рН водных растворов

Задача: определить среду водных растворов электролитов с помощью кислотно-основных индикаторов.

Реактивы и 2н растворы HCl, NaOH, 0,5н. растворы KNO₃, Na₂CO₃,

оборудование: Al₂(SO₄)₃; индикаторы: метилоранж; фенолфталеин; тимоловый синий; штативы с пробирками; химические стаканы на 50 мл.

15.1 Определение среды водных растворов электролитов с помощью кислотно–основных индикаторов

Качественное определение рН среды водных растворов электролитов выполните в соответствии с таблицей 3 . Для каждой системы берите по 3 пробирки (по числу индикаторов).

Более отчетливо переход окраски индикаторов происходит в разбавленных растворах, поэтому общий объем системы должен составлять \approx 10-12 капель: 6-8 капель дистиллированной воды плюс 1-2 капли для растворов кислот и щелочей и 4-6 капель для растворов солей.

Полученные результаты внесите в таблицу 3, укажите среду этих растворов.

Таблица 3 **Определение среды водных растворов электролитов**

№ п/п	Электролит	Цвет индикаторов			Среда раствора (слабо-кислая, сильно-кислая, нейтральная, слабо-щелочная, сильно-щелочная)
		Метилоранж	Фенолфталеин	Тимоловый синий	
1	Водопроводная вода				
2	H ₂ O дистиллированная				
3	HCl				
4	NaOH				
5	Na ₂ CO ₃				
6	KNO ₃				
7	Al ₂ (SO ₄) ₃				

Упражнения и задачи

- 1) Вычислите $[H^+]$, если $[OH^-]$ равна: а) $5 \cdot 10^{-6}$; б) $3,2 \cdot 10^{-9}$;
Укажите среду этих растворов.
- 2) Вычислите $[OH^-]$, если $[H^+]$ равна: а) $1,2 \cdot 10^{-8}$; б) $2,8 \cdot 10^{-4}$;
Какой из этих растворов имеет щелочную среду?
- 3) Вычислите рН и рОН растворов, в которых:
а) $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-3}$; б) $[OH^-] = 4,5 \cdot 10^{-2}$;
- 4) Вычислите рН и рОН растворов:
а) 0,01М HNO_3 ; б) 0,0001н H_2SO_4 ; в) 0,01н KOH ; г) 0,005М $Ba(OH)_2$.
- 5) Вычислите рН и рОН:
а) 0,1н раствора HCl ($\alpha = 92\%$) б) 0,1н раствора $NaOH$ ($\alpha = 84\%$)
- 6) Вычислите $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворах, рН которых равен:
а) 3; б) 13; в) 5,4; г) 9,6
- 7) Смешали равные объемы: а) 0,002М KOH и 0,004М HNO_3 ; б) 0,02М HCl и 2М CH_3COOH ;
в) 0,004М $NaOH$ и 1М NH_4OH ; г) 0,01М HNO_3 и 0,004М H_2SO_4 ;
д) 0,0005М $NaOH$ и 0,0005М KOH .
- 8) Вычислите рН:
а) 0,02М раствора NH_4OH ($K_{дисс.} = 1,8 \cdot 10^{-5}$);
б) 0,02М раствора CH_3COOH ($K_{дисс.} = 1,8 \cdot 10^{-5}$)
- 9) В 1 л раствора содержится: а) 0,56 г KOH ; б) 0,0980 г H_2SO_4 . Вычислите рН.
- 10) Вычислите рН 0,3%-го раствора HCl ($\rho \approx 1$ г/мл)
- 11) Вычислите рН:
а) 0,05н синильной кислоты ($K_{дисс.} = 7,9 \cdot 10^{-10}$);
б) 0,1н раствора гидроксида аммония ($K_{дисс.} = 1,77 \cdot 10^{-5}$).
- 12) Вычислите рН раствора, в 1 л которого содержится 0,1 моль CH_3COOH и 0,1 моль CH_3COONa (коэффициенты активности принять равными 1).

Библиография

1. И.К. Цитович Курс аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1994. – 496с.
2. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П. Практикум по аналитической химии, Воронеж, 2002. – 408с.
3. Глинка И.Л. Задачи и упражнения по общей химии. – М.: Интеграл-Пресс, 1997.

16 ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЯ

Фотоэлектроколориметрия основана на поглощении света, определяемым веществом в видимой области спектра (400 – 760 нм).

Светопоглощение описывается законом Бугера – Ламберта – Бера. Количество электромагнитного излучения, поглощенное раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя:

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -K \cdot l \cdot c, \text{ где}$$

I_0 – интенсивность потока света, падающего на раствор;

I_t – интенсивность потока света, прошедшего через раствор;

c – концентрация вещества в растворе;

l – толщина слоя раствора;

K – коэффициент светопоглощения;

знак (-) указывает на уменьшение светового потока.

При логарифмировании уравнения закон светопоглощения принимает форму:

$$D = K l \cdot c$$

Величину D называют оптической плотностью раствора.

Если концентрация раствора выражена в моль/л, а толщина поглощенного слоя в см, тогда коэффициент $K = \varepsilon$, и основной закон светопоглощения имеет вид:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c, \text{ где}$$

ε – молярный коэффициент светопоглощения, л/моль · см.

Молярный коэффициент светопоглощения - мера чувствительности фотометрических методов. Чем больше ε , тем выше чувствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

Физический смысл ε : при $c = 1$ моль/л и и толщине слоя $l = 1$ см, $\varepsilon = D$.

Графический смысл ε : $\varepsilon = \lg \alpha$, где α угол наклона градуировочного графика.

Факторы, влияющие на ε :

- природа вещества;
- природа растворителя;
- природа фотометрического реагента – вещества, которое вступает в стехиометрическую реакцию с определяемым ионом и образует окрашенное соединение;
- реакцию среды (рН раствора);
- длина волны λ , зависимость $\varepsilon = f(\lambda)$ описывается кривой распределения Гаусса и называется спектром поглощения раствора;
- температура.

Молярный коэффициент светопоглощения не зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя.

Анализ состоит из следующих стадий

- Переведение анализируемого вещества в раствор.
- Анализируемый раствор должен обладать сильным селективным поглощением, т.е. быть окрашенным. Если раствор не имеет собственной окраски, его переводят в окрашенную форму, применяя фотометрический реагент.
- Готовят раствор сравнения – растворитель, содержащий все компоненты анализируемого раствора, кроме определяемого вещества.
- Изучают спектральную характеристику раствора; по максимальному светопоглощению выбирают оптимальную длину волны света λ .
- Выбирают оптимальную толщину поглощающего слоя (длину кюветы). При выборе толщины слоя учитывают диапазон значений D , для которых относительная погрешность измерений минимальна (0,5 – 1%): $0,1 < D < 0,8$. Оптимальная оптическая плотность $D = 0,45$.
- Выбирают интервал концентраций, при которых соблюдается закон Бугера – Ламберта – Бера для раствора с минимальной концентрацией, помещенного в кювету, величина D должна быть не менее 0,1; для раствора с

максимальной концентрацией $D \leq 0,8$ Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят градуировочный график.

- В идентичных условиях измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят концентрацию определяемого вещества в растворе.

Порядок работы на КФК-3-01

ВНИМАНИЕ! Крышка кюветного отделения все время должна находиться в открытом состоянии. Крышка закрывается только на время измерения.

Клавиатура фотометра КФК – 3 – 01 состоит из 16 клавиш, предназначенных для выполнения следующих режимов.

«D» - многофункциональная:

- выбор режимов работы в «прямой» последовательности

(τ - КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ, А – ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ)

- 1) Установить фотометр на рабочем месте. Следить за тем, чтобы на фотометр не попадали прямые солнечные лучи.
- 2) Тумблер «СЕТЬ» установить в выключенном положении. Закрывать крышку кюветного отделения.
- 3) Подсоединить фотометр к сети 220в, 50 Гц. Включить тумблер «СЕТЬ».
- 4) Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме:
 - на верхнем индикаторе отображается символ завода-изготовителя «ОАО «ЗОМЗ», на нижнем – «ПРОГРЕВ ПРИБОРА» и показания таймера;
 - по истечении 2,5 мин. на верхнем индикаторе отображается надпись – шифр фотометра «КФК – 3 – 01»;
 - по истечении 5 мин. автоматически учитывается «нулевой отсчет», включается источник излучения; на верхнем индикаторе отображается значение длины волны в нм, на нижнем – надпись «ПРОГРЕВ ЛАМПЫ» и показания таймера;

- по истечении 10 мин. фотометр выдает звуковой сигнал готовности к работе и на нижнем индикаторе отображается надпись «ГОТОВ К РАБОТЕ ВВЕДИТЕ РЕЖИМ».

Фотометр готов к работе.

Примечание. Для сокращения времени подготовки фотометра к работе при закрытой крышке кюветного отделения после включения тумблера «СЕТЬ» последовательно два раза с интервалом 20-30с. нажать клавишу «D». После звукового сигнала и появления надписи «ГОТОВ К РАБОТЕ ВВЕДИТЕ РЕЖИМ» фотометр готов к работе. При этом погрешность измерений не нормируется.

5) Установить в кюветное отделение кюветы с «холостой пробой» и исследуемым раствором. Кювету с «холостой пробой» установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо.

6) Ручку перемещения кювет установить в крайнее левое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой».

7). Закрыть крышку кюветного отделения.

8) Клавишей выбора режима «D» («C») выбрать режим измерения « τ - КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ» («A – ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ»). Нажать клавишу «#». На нижнем индикаторе на верхней строке должно отобразиться «ГРАДУИРОВКА», через 3-5с. данная надпись исчезает и вместо нее отображается «ИЗМЕРЕНИЕ», на нижней строке - « τ - $100,0 \pm 0,2\%$ » («A = $0,000 \pm 0,002$ »). Если значение «100» («0,000») отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу «#».

9) Ручку перемещения кювет установить вправо до упора. При этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На нижнем индикаторе отображается значение коэффициента пропускания в % исследуемого раствора.

10) Повторить измерения три раза. Значение коэффициента пропускания (оптической плотности) исследуемого раствора определяется как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Лабораторная работа №16

Цель работы: научиться определять фотоэлектроколориметрическим методом концентрацию ионов меди в растворе.

Задачи:

- 1) приготовить стандартные растворы для построения градуировочного графика;
- 2) определить содержание ионов меди в исследуемом растворе.

Реактивы и оборудование

раствор аммиака NH_4OH , разбавленный 1:3; стандартный раствор соли меди, содержащий 3,927г химически чистого сульфата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 литре раствора (в 1 мл такого раствора содержится 1 мг моля меди); КФК-3, мерные колбы емкостью 50 мл – 6 шт., пипетка с делениями на 5,10 или 20 мл – 1 шт., цилиндр на 10 или 20 мл – 1 шт.

16.1 Определение ионов меди в растворе

- 1) Внимательно прочитать описание прибора и усвоить порядок работы на нем.
- 2) Приготовление окрашенных стандартных растворов. В пять мерных колб емкостью по 50 мл отмерить из бюретки соответственно 5,10,15,20 и 25 мл стандартного раствора соли меди. В каждую из колб прибавить по 10 мл разбавленного аммиака NH_4OH (1:3) и довести объемы жидкостей в колбах дистиллированной водой до метки.
- 3) Выбор длины волны (400-760 нм). Один из окрашенных растворов, приготовленных по п.2 поместить в кювету КФК-3 толщиной поглощающего слоя в 1 см. Измерить оптические плотности окрашенного раствора по отношению к воде (кювета сравнения) при разных длинах волн. Выбрать длину волны, при которой оптическая плотность максимальна.
- 4) Построение градуировочного графика. Измерить оптические плотности окрашенных растворов при выбранной длине волны. Раствор сравнения – дистиллированная вода. Толщина кювета 1 см. Данные занести в таблицу 1. Построить градуировочный график в координатах Д – С.

Таблица 1 **Зависимость оптической плотности от концентрации**

№ раствора	Количество Cu		Оптическая плотность
	мл раствора	мг Cu ²⁺	
1			
2			
3			
4			
5			

Определить содержание Cu²⁺ в исследуемом растворе. Получить у преподавателя испытуемый раствор CuSO₄ неизвестной концентрации и перелить его в мерную колбу на 50 мл. Прилить 10 мл NH₄OH и довести объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешать и измерить его оптическую плотность при тех же условиях, при каких был получен калибровочный график.

По графику найти концентрацию иона Cu²⁺ в мг/мл раствора. Умножив ее на объем анализируемого вещества, вычислить количество меди в растворе неизвестной концентрации.

Упражнения и задачи

- 1) На чем основан фотометрический метод анализа?
- 2) Какие оптические явления происходят при прохождении света через окрашенные растворы?
- 3) Каким требованиям должны отвечать анализируемые растворы?
- 4) Как формулируется первый закон светопоглощения?
- 5) Как формулируется второй закон светопоглощения?
- 6) Какова формулировка и графическая интерпретация основного закона светопоглощения?
- 7) Что такое спектральная характеристика раствора?
- 8) Каков принцип выбора светофильтра?
- 9) В чем состоит принцип выбора кюветы?

- 10) Что характеризует молярный коэффициент светопоглощения, в чем его физический и графический смысл?
- 11) Какие параметры влияют на величину ε ?
- 12) Каково назначение светофильтров и фотоэлементов в фотоэлектроколориметре?
- 13) В чем состоят отличия анализа в УФ- и ИК-областях спектра?
- 14) Каковы условия построения градуировочного графика и выполнения количественных определений?
- 15) В чем особенность пробоподготовки и анализа пищевых продуктов?

Библиография

1. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П. Практикум по аналитической химии. – Воронеж, 2002. – С.172-179.
2. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1985. – С.308-313.
3. Булатов М.И., Калинин И.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – М.: Химия, 1968. – С.5-39; 103; 1972. – С.5-38; 100-101; 1976. – С.7-38.
4. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы адсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1976. – С.14-21; 26-28; 54-56; 71-75.
5. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Практикум по физико-химическим методам анализа. – М.: Высшая школа, 1963. – С.9-64; 68-75; 1972. – С.11-66; 68-73.

Лицензия РБ на издательскую деятельность № 0261 от 10 апреля 1998г.

Подписано в печать _____ 2005 г. Формат 60x84 Бумага типографская.

Гарнитура Таймс. Усл..печ.л. _____. Усл..изд.л. ____ Тираж ____ экз. Заказ № _____

Издательство Башкирского государственного аграрного университета.

Типография Башкирского государственного аграрного университета.

Адрес издательства и типографии: 450001. г. Уфа. ул. 50-лет Октября. 34