

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

А. Я. Кооритс, У. В. Тальм

*Сборник практических
работ
по неорганической
химии*

Тарту 1970

X
4-16364
ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра неорганической химии

А.Я.КООРИТС, У.В.ПАЛЬМ

СБОРНИК ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Второе издание

Тарту 1970

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

А.Я. Кооритс, У.В. Палы

СБОРНИК ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На русском языке

Издание второе

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Пилкооли, 18

Ответственный редактор Х. Маанпере
Корректор В. Сарв

Ротапринт ТГУ 1970 г. Сдано в печать 24.VI 1970 г.
Печ. листов 5,5 (условных 5,12). Учетн. издат.
листов 8,5. Тираж 400 экз. Бумага 30x42.1/4.
МБ 0 8962. Зак. № 487.

Цена 15 коп.

П р е д и с л о в и е

Настоящий сборник практических работ по неорганической химии предназначен для студентов тех факультетов, учебный план которых предусматривает неорганическую или общую химию. В основном он рассчитан для студентов I курса медицинского факультета и содержит руководства всех работ для проведения практических занятий по неорганической химии. Каждая тема снабжена небольшой теоретической частью, знание которой необходимо для выполнения практических работ. Сборник содержит и задачи, и примеры для углубления изучаемых проблем.

Главы I-У написаны А.Кооритсом, остальные - У.Пальмом.

I ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ И МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ

Порядок работы

1. Перед каждой лабораторной работой изучить относящийся к этой работе теоретический материал.
2. Проводить опыты только после внимательного прочтения полного описания работы и уяснения техники ее выполнения.
3. Все работы в лаборатории должны проходить только в присутствии преподавателя.
4. Без разрешения преподавателя опытов, не указанных в руководстве, не проводить.
5. Каждый студент должен вести журнал лабораторных работ, в котором кратко, но точно отмечаются все наблюдения, сделанные при проведении эксперимента.
При записи следует указать: дату, название темы, содержание работы с описанием или рисунком прибора, результаты наблюдений и измерений, уравнения реакций, расчеты и выводы.
6. Не приступать к проведению следующего опыта, не записав в журнале результаты предыдущего.
7. Все лабораторные работы выполнять индивидуально, за исключением некоторых работ, которые по указанию преподавателя проводятся группами.
8. Не загромождать рабочее место. Запрещается класть на стол портфели, книги, свертки, чемоданы и т.п.

9. Не уносить приборы, аппараты, реактивы общего пользования на свое рабочее место.

10. Соблюдать в лаборатории тишину. Во время работы не разговаривать с соседом.

11. После выполнения работы вымыть посуду и привести в порядок рабочее место.

12. Не уходить из лаборатории, не погасив все горелки, не закрыв водопроводные краны и не выключив свет.

Правила пользования реактивами

1. Если нет указаний о дозировке реактивов, то брать их следует для работы в возможно меньшем количестве.

2. Излишек реактива не всыпать и не вливать обратно в сосуд, из которого он был взят (излишек рекомендуется передать соседу).

3. Закрывать и поставить на место банки и склянки с реактивами после их использования.

4. Не путать пробки от склянок и банок.

5. Не уносить реактивы общего пользования на свои рабочие места.

6. Сухие реактивы брать при помощи роговых, фарфоровых или металлических ложек или шпателей. После использования их следует тщательно обтереть фильтровальной бумагой.

7. Ни в коем случае нельзя брать реактив из склянки пипеткой.

8. Никакие вещества в лаборатории нельзя пробовать на вкус.

Меры предосторожности при работе в лаборатории

1. Все опыты с ядовитыми и неприятно пахнущими веществами проводить в вытяжном шкафу. Под тягой наливать концентрированные кислоты и щелочи и не уносить их на рабочее место.
2. Посуда, в которой проводится опыт, должна быть чистой.
3. При разбавлении кислот (крепких), особенно серной, вливать кислоту в воду, а не наоборот.
4. При нагревании пробирки не держать ее отверстием к себе или в сторону находящихся рядом.
5. Не наклоняться над сосудом, в котором нагревается какое-либо вещество, идет реакция или в который наливается крепкая серная кислота и т.п., чтобы брызги жидкости или осколки стекла в случае взрыва не попали на лицо.
6. Не нюхать выделяющиеся газы, наклоняясь близко к сосуду. Нюхать следует, направляя к себе ток воздуха с газом от прибора, где находится вещество, движением руки.
7. Не зажигать горелки рядом с рабочим местом соседа, не выяснив, с чем он работает; могут быть огнеопасные вещества, и тогда произойдет взрыв или пожар.
8. Внимательно следить, чтобы не было утечки газа (узнается по запаху). При обнаружении утечки газа немедленно сообщить лаборанту или преподавателю.
9. Горячие приборы и посуду ставить только на специальные подставки, а не прямо на стол.
10. При попадании брызг жидкости на тело надо тотчас же смыть их водой и вытереть полотенцем. Брызги крепкой кислоты

следует смыть сильной струей воды, после чего промыть пораженное место слабым раствором соды. При поражении тела щелочами, щелочь следует смывать водой до тех пор, пока участок кожи, на который она попадает, не перестанет быть скользким.

11. Все опыты с легко воспламеняющимися летучими веществами проводить подальше от огня и по возможности в вытяжном шкафу.

12. Горящий бензин, эфир и другие органические вещества нельзя тушить водой. Горящие вещества следует быстро прикрыть одеялом и засыпать песком.

13. При ожоге обожженное место смочить крепким раствором $KMnO_4$.

14. При уходе из лаборатории проверить, закрыты ли краны газовых горелок, выключены ли электрические приборы.

II ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Химическим эквивалентом элемента называется весовое количество его, соединяющееся с одной весовой частью водорода (точнее, с 1,008) или восьмью весовыми частями кислорода, либо заменяющее их в соединениях.

Число граммов вещества, численно равное его эквиваленту, называется грамм-эквивалентом.

Химический эквивалент представляет собой одну из важнейших характеристик элемента. Согласно закону эквивалентов все элементы взаимодействуют между собой в весовых количествах, пропорциональных эквивалентным весам.

Так как эквивалент определяется экспериментально очень легко и весьма точно, то сразу были установлены те весовые отношения, в которых различные элементы взаимодействуют друг с другом.

Если элемент образует соединение с водородом или кислородом, то эквивалент его может быть определен непосредственно из этого соединения (метод прямого определения).

Если элемент вытесняет водород из его соединений, то эквивалент такого элемента можно определить по количеству выделенного водорода (метод вытеснения).

Во многих случаях эквивалент определяется по соединению с другим элементом (не водородом или кислородом), эквивалент которого известен (метод косвенного определения).

Определяется весовое количество элемента, осаждающееся на электроде при электролизе соли данного элемента. Эквивалент рассчитывается по закону Фарадея (электрохимический метод).

Определение химического эквивалента металла методом вытеснения

Прибор для определения химического эквивалента металлов изображен на рис. I. и состоит из 1) бюретки на 50 мл, 2) двухколенной пробирки (пробирка Оствальда), 3) открытой трубки, служащей в качестве уравнительного сосуда, 4) резиновой трубки с зажимом и 5) т-образной трубки.

Для соединений употребляются каучуковые трубки и пробки с просверленными отверстиями. Для укрепления прибора нужен штатив с держателями и зажимами.

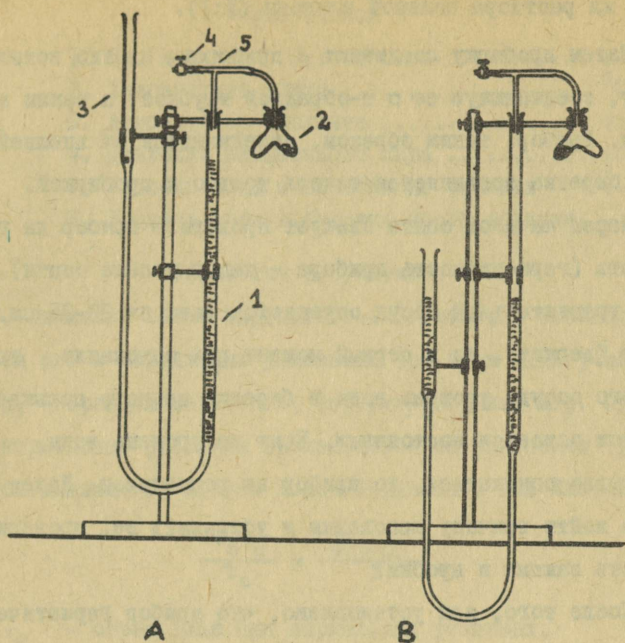


Рис. I. Прибор для определения эквивалента металла;
 А - до опыта, В - после опыта.

Когда прибор собран, в уравнительный сосуд наливается вода, которая заполняет бюретку и вытесняет из прибора избыток воздуха через открытый зажим. Затем передвижением уравнительного сосуда воду в бюретке и открытой трубке привести к одинаковому уровню на высоте около нулевого деления в бюретке.

Навеска металла (по указанию преподавателя) помещается в одно из колен пробирки, в другое колено пробирки наливает-

ся 10 мл раствора соляной кислоты (1:1).

Затем пробирку соединяют с прибором, плотно вставляя пробку, соединяющую ее с т-образной трубкой, а зажим закрывается. Прибор, таким образом, отъединяется от внешней среды, и бюретка соединяется теперь только с пробиркой.

Перед началом опыта следует проверить прибор на герметичность (герметичность прибора - залог успеха опыта). Для этого уравнительный сосуд опускается вниз на 20-25 см. Если прибор "держит", то в первый момент при опускании уравнительного сосуда уровень воды в бюретке немного понижается, но потом остается постоянным. Если же уровень воды будет непрерывно понижаться, то прибор не герметичен. Далее необходимо найти причину неполадки и устранить ее, проверив надежность зажима и пробки.

После того, как установлено, что прибор герметичен, пробирку поворачивают таким образом, чтобы кислота перелилась в то колено пробирки, где находится металл.

Водород, выделяющийся в результате взаимодействия металла с кислотой, вытесняет из бюретки воду. Уравнительный сосуд при этом надо опускать и во время опыта стараться держать воду в нем и в бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри прибора было близко к атмосферному.

По окончании реакции пробирке надо дать остыть до комнатной температуры, и только затем делать окончательный точный отсчет показаний на бюретке.

Во время опыта зарисовать в свою тетрадь установку, записать показания комнатного термометра и барометра.

Форма записи

1. Вес металла г.
2. Температура опыта °C
3. Атмосферное давление тора
4. Давление насыщенного пара тора
5. Уровень воды в бюретке до реакции ...
6. Уровень воды в бюретке после реакции ...

Обработка результатов

1. Вычислив объем выделившегося водорода, необходимо привести его к нормальным условиям. При этом надо учесть, что водород, собранный над водой, содержит водяной пар. Приведение к нормальным условиям производится на основании уравнения, объединяющего законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака.

$$\frac{v_0 p_0}{T_0} = \frac{v(p-h)}{T},$$

- где v_0 - объем газа при нормальных условиях,
 p_0 - нормальное давление (760 тора),
 T_0 - 273° К,
 v - объем газа в условиях опыта,
 p - атмосферное давление в условиях опыта,
 T - температура опыта по абсолютной шкале температур,
 h - давление насыщенного пара при температуре опыта.

2. Вычислить вес вытесненного водорода, зная, что грамм-молекула водорода занимает при нормальных условиях объем 22,4 л.
3. Вычислить эквивалент металла.
4. Вычислить процент ошибки опыта.

$$\% \text{ ошибки} = \frac{Э_{\text{теор.}} - Э_{\text{эксп.}}}{Э_{\text{теор.}}} \cdot 100$$

З а д а ч и

1. Хлорное железо содержит 34,42 % железа и 65,58 % хлора. Эквивалент хлора равен 35,46. Определить эквивалент железа в хлорном железе.
2. Окисел азота содержит 25,93 % азота и 74,07 % кислорода. Определить эквивалент азота.
3. Определить эквивалент металла, из одного грамма которого образуется 1,251 г окисла.
4. Окисел металла содержит 47,06 % кислорода, а соединение того же металла с бромом - 89,88 % брома. Рассчитать эквивалент брома.
5. Определить эквивалент металла, если 0,225 г его вытесняют 311,2 мл водорода при 20°C и 740 тор.
6. Определить эквивалент металла, если 0,09 г его выделило из кислоты 48 мл водорода при атмосферном давлении 770 тор и температуре 17°C. Учесть, что водород собран над водой.

III ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

Молекулярная масса является основной характеристикой каждого вещества.

Молекулярной массой называется число, показывающее, во сколько раз молекула данного вещества тяжелее $1/12$ массы

атома углерода (углеродная единица). Грамм-молекулой или мо-
лем называется количество вещества в граммах, численно рав-
ное молекулярной массе.

По закону Авогадро в равных объемах газов при одинако-
вых условиях температуры и давления содержится равное число
молекул. Так как молекулярная масса пропорциональна массе
отдельной молекулы, то из закона Авогадро следует, что
грамм-молекула любого газообразного вещества в одинаковых
условиях занимает один и тот же объем, называемый грамм-мо-
лекулярным или молярным объемом. При нормальных условиях мо-
лярный объем газа равен 22,4 л.

1. Если g грамма газа при нормальных условиях имеет
объем v_0 литра, то g/v_0 - вес одного литра газа при нор-
мальных условиях, т.е. его плотность D , и молекулярная
масса

$$M = 22,4 D.$$

2. По уравнению Клапейрона

$$pv = \frac{p_0 v_0}{T_0} T = RT,$$

где p и v - давление и объем в условиях опыта,

p_0 и v_0 - давление и объем в нормальных условиях.

Выражение $\frac{p_0 v_0}{T_0} = R$ называется универсальной газовой
постоянной. В зависимости от единиц, в которых выражены v
и p , R численно равно:

$$\frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \frac{\text{литр.атм}}{\text{градус.моль}},$$

$$\frac{760 \cdot 22400}{273} = 62359 \approx 62400 \frac{\text{мл. торр}}{\text{градус. моль}}$$

Если вещества n молей, то уравнение Клапейрона-Менделеева принимает вид

$$pV = nRT = \frac{G}{M} RT ,$$

где $n = \frac{G}{M}$ - число молей газа может быть выражено как отношение массы газа к ее молекулярной массе.

3. Если газ А, находящийся в объеме V , весит G_1 граммов, то вес газа мы можем выразить через произведение числа молей n на молекулярную массу M_A :

$$G_1 = nM_A .$$

Аналогично для газа В можем написать:

$$G_2 = nM_B .$$

Отношение $\frac{G_1}{G_2} = \frac{M_A}{M_B}$ показывает во сколько раз один газ тяжелее другого и называется плотностью газа по отношению к другому.

$$\frac{M_A}{M_B} = D .$$

Если плотность определяется по водороду или по воздуху, то:

$$M_A = D_{H_2} \cdot 2,016 = 2 \cdot D_{H_2} ,$$

$$M_A = D_{\text{возд.}} \cdot 29 = 29 \cdot D_{\text{возд.}}$$

Определение молекулярной массы углекислого газа

Определение молекулярной массы производится в том же приборе, что и определение химического эквивалента металлов.

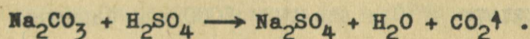
В одно из колен пробирки при помощи пипетки наливается 1,5 - 2 мл раствора соды, концентрация которого известна. Взятое количество раствора соды должно быть такое, чтобы в результате реакции выделилось не меньше 25 и не более 45 мл углекислого газа. Количество углекислого газа в граммах, получаемое в результате взаимодействия одного миллилитра соды с серной кислотой, сообщает преподаватель.

В другое колено пробирки наливается 5 мл 30 %-го раствора серной кислоты.

В качестве уравнивающей жидкости в опыте применяется насыщенный раствор NaCl .

В начале опыта жидкость в бюретке устанавливается на высоте около нулевого деления. Затем проверяется герметичность прибора. Если прибор герметичен, то пробирку осторожно поворачивают так, чтобы кислота постепенно приливалась в раствор соды.

Реакция идет по уравнению



В конце опыта, чтобы удалить следы углекислого газа из реакционной смеси, пробирка погружается на некоторое время в стакан с горячей водой.

Когда пробирка охлаждена до комнатной температуры, про-

водится измерение объема выделившегося газа.

Форма записи

1. Объем раствора соды мл
2. Количество CO_2 , выделившегося из
1 мл раствора соды г
3. Объем выделившегося газа мл
4. Температура опыта $^{\circ}\text{C}$
5. Атмосферное давление тор.

Обработка результатов

1. Объем выделившегося углекислого газа необходимо привести к нормальным условиям по уравнению Клапейрона.

2. Вычислить плотность газа и по плотности - молекулярную массу.

3. Вычислить процент ошибки опыта:

$$\% \text{ ошибки} = \frac{M_{\text{теор.}} - M_{\text{экс.}}}{M_{\text{теор.}}} \cdot 100 .$$

Задачи

1. Каков вес 1,246 л углекислого газа, взятого при температуре 170°C и давлении 870 тор?
2. Определить молекулярный вес газа, если 0,02 г его при температуре 47°C и давлении 1000 тор занимает объем 12,46 мл.
3. Рассчитайте вес 1 м³ воздуха при температуре 27°C и давлении 3 атм.
4. Определите молекулярную массу газа, 6 г которого при температуре 27°C и давлении 3 атм занимают объем 1,025 л.

5. 580 мл неизвестного газа при температуре 17°C и давлении 624 тор весят 0,64 г. Что это за газ?
6. Вес колбы с воздухом 86,47 г, вес колбы с газом 86,64 г. Определить молекулярную массу газа, если объем колбы 310 мл, давление 758 тор и температура 20°C (вес 1 л водорода при нормальных условиях 0,092).

IV СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химические реакции протекают с определенной скоростью, которая может изменяться в широких пределах — начиная с реакций практически мгновенных (взрыв) до реакций, продолжительность которых измеряется десятками и сотнями миллионов лет.

Скорость химических реакций измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени.

Таким образом, если в момент времени t_1 концентрация равна c_1 и в последующий момент t_2 оказалась равной c_2 , то

$$v = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

измеряет среднюю скорость реакции за промежуток времени $t_2 - t_1$.

Изучением скоростей реакции было установлено, что скорость химических реакций зависит от

- 1) природы реагирующих веществ,
- 2) концентрации реагирующих веществ,

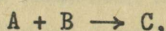
3) условий, в которых протекает реакция (температура, давление, наличие катализатора и др.).

В том, что скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, можно убедиться на следующем примере. Известно, что фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте, а скорость реакции хлора с водородом в темноте практически не заметна.

Зависимость между скоростью химических реакций и концентрациями реагирующих веществ определяется законом действующих масс.

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.

Если вещество А, реагируя с веществом В, образует вещество С по уравнению



то скорость реакции между ними может быть выражена уравнением

$$v = k [A] [B],$$

где v - скорость реакции,

$[A]$ и $[B]$ - молярные концентрации веществ А и В,

k - константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ. Если $[A] \cdot [B] = 1$, то k численно равна скорости реакции.

Если x молекул вещества А реагирует с y молекулами вещества В, то скорость реакции выражается уравнением

$$v = k [A]^x [B]^y.$$

При изменении температуры реагирующих веществ скорость химической реакции весьма заметно меняется. Установлено, что

при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции возрастает в 2-4 раза.

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma \approx 2 - 4 .$$

Скорость реакции можно вычислить при любой температуре по формуле

$$v_k = v_H \gamma^{\frac{t_k - t_H}{10}} ,$$

где v_k - скорость при любой конечной температуре,

v_H - начальная скорость,

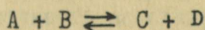
t_H - начальная температура,

t_k - конечная температура.

Из приведенной формулы вытекает, что при повышении температуры на 100° скорость реакции, если $\gamma = 3$, увеличивается в 59000 раз. Этот результат можно объяснить тем, что при повышении температуры увеличивается число активных молекул - молекул, способных вступить в реакцию.

На скорость химических реакций влияют катализаторы. Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химических реакций, но остающиеся сами в результате этих реакций химически неизменными. Сущность каталитического действия сводится либо к образованию неустойчивых промежуточных продуктов, либо к повышению химической активности молекул.

В случае обратимого химического процесса



скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакции выражаются уравнениями

$$v_1 = k_1 [A] [B] .$$

$$v_2 = k_2 [C] [D] .$$

В случае химического равновесия скорости противоположно направленных реакций будут равны

$$v_1 = v_2 \quad \text{или} \quad k_1 [A][B] = k_2 [C][D] .$$

Отсюда следует, что

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} .$$

Заменяя отношение двух постоянных на постоянную величину K , получаем

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} .$$

Последнее выражение является уравнением химического равновесия и показывает, что при обратимых реакциях равновесие устанавливается, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций взятых веществ становится постоянным. Постоянная величина K называется константой химического равновесия и представляет характерную для каждой обратимой реакции величину, определяемую природой реагирующих веществ.

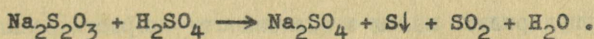
При изменении условий (хотя бы одного), при которых система находится в равновесии, равновесие смещается в ту или иную сторону. Этот факт дает возможность направлять обратимые процессы в нужную сторону. Смещение равновесия подчиняется принципу Ле-Шателье.

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии,

воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то равновесие смещается в том направлении, в котором эффект произведенного воздействия уменьшается.

I. Зависимость скорости реакции от концентрации

Для изучения влияния концентраций реагирующих веществ на скорость химических реакций проводится реакция между тиосульфатом натрия и серной кислотой.



Предварительно надо проделать качественный опыт, для чего в пробирку к раствору тиосульфата натрия прилить немного раствора серной кислоты. Затем наблюдать появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

В четырех пробирках готовятся растворы тиосульфата натрия различной концентрации согласно нижеприведенной таблице. В другие четыре пробирки налить 3 мл раствора серной кислоты (1:100).

Влить в первую пробирку (содержащую раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ максимальной концентрации) раствор серной кислоты, быстро перемешать и измерить время в секундах, прошедшее с момента сливания растворов до появления первых признаков мути.

Провести такие же опыты с растворами в остальных трех пробирках. Результаты записать по следующей форме:

№№ пробирки	Число мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (I:100)	Число мл H_2O	Число H_2SO_4 (I:100)	Время появления мути
1	6	0	3	
2	4	2	3	
3	3	3	3	
4	2	4	3	

Сформулировать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для данного опыта.

2. Зависимость скорости реакции от температуры

В три пронумерованные пробирки налить по 4 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а в другие три пробирки – по 4 мл раствора H_2SO_4 .

Все пробирки поместить в стакан с водой и через 5 минут измерить и записать температуру воды в стакане. Влить в первую пробирку с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ раствор H_2SO_4 . Быстро смешать и измерить время в секундах, прошедшее с момента сливания растворов до появления мути.

Стакан с остальными пробирками нагреть на 10° выше первоначальной температуры и провести аналогичный опыт со второй пробиркой.

Опыт с третьей пробиркой провести при температуре на 20° выше первоначальной. Результаты записать по следующей форме:

№№ пробирки	Число мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число мл H_2SO_4	Температура опыта	Время появления мути
I	4	4		
2	4	4		
3	4	4		

Сформулировать вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

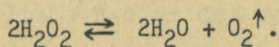
3. Влияние катализатора на скорость химической реакции

Со второго опыта нам известна скорость взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой при комнатной температуре. Теперь налить в пробирку 4 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В другую пробирку налить 4 мл раствора H_2SO_4 и прибавить 2 капли 0,5 N раствора медного купороса. Слить вместе содержимое пробирок. Отметить через сколько секунд появится муть.

Действие какого катализатора иллюстрирует опыт с прибавкой медного купороса (положительного или отрицательного)?

4. Определение скорости разложения перекиси водорода

Перекись водорода сама собой медленно разлагается по уравнению



Скорость разложения перекиси водорода в значительной степени увеличивается в присутствии катализатора.

Определение скорости разложения перекиси водорода проводится в том же приборе, что и определение химического эквивалента металлов. В одно из колен пробирки по указанию преподавателя наливается 3-5 мл 3 %-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ или же насыпается 0,05-0,1 г MnO_2 (или 0,2 г Cr_2O_3). В другое колено пробирки наливается раствор перекиси водорода, концентрацию которого указывает преподаватель.

В начале опыта жидкость в бюретке устанавливается на высоте около нулевого деления, и прибор проверяется на герметичность. Если он "держит", то пробирку поворачивают так, чтобы раствор перекиси водорода приливался в колено с катализатором.

Через каждые 0,5 минуты фиксируют объем выделившегося газа и записывают. По мере понижения уровня жидкости в бюретке уравнивательный сосуд опускают так, чтобы на протяжении всего опыта разность уровней была минимальной.

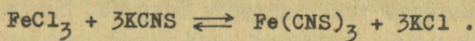
На основе полученных данных составляют график с координатами объема и времени.

Чтобы выяснить влияния концентрации на скорость реакции, повторяют опыт с другими концентрациями перекиси водорода.

Для выяснения влияния температуры на скорость реакции аналогичный опыт проводят при температуре 10° или 20° выше комнатной.

5. Смещение химического равновесия

Взаимодействие хлорного железа с роданистым калием выражается обратимой реакцией

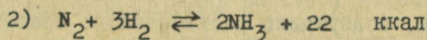
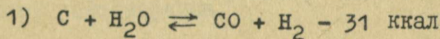


Образующийся в результате реакции раствор роданистого железа имеет красный цвет, интенсивность которого зависит от концентрации $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

В четыре пробирки налить по 1-2 мл смеси $\text{FeCl}_3 + \text{KCNS}$. В первую пробирку добавить немного концентрированного раствора KCNS , во вторую - концентрированного раствора FeCl_3 , в третью - немного кристаллического KCl , а четвертую пробирку оставить для сравнения. Сравнить цвета жидкости в пробирках. Объяснить наблюдаемые изменения на основании константы равновесия, выражающей закон действующих масс.

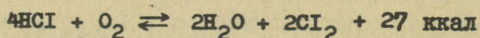
З а д а ч и

1. Как сместится равновесие обратимой реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при увеличении давления?
2. При повышении температуры от 10 до 50° скорость реакции увеличилась в 16 раз. Вычислить температурный коэффициент скорости этой реакции.
3. Как изменится скорость прямой и обратной реакций $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$, если при неизменной температуре увеличить объем системы в два раза?
4. В каком направлении будет смещаться равновесие обратимых реакций



при повышении давления и при повышении температуры?

5. При некоторой температуре в закрытом сосуде были смешаны 2I, I моля водорода и 5,23 моля йода. Определить состав равновесной смеси (в моль/л), если константа равновесия реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ при данных условиях равна 50.
6. Как следует изменить температуру, давление и концентрации компонентов ниже указанной равновесной системы, чтобы повысить выход хлора?



У РАСТВОРЫ

Растворами называются гомогенные системы, состоящие из двух или нескольких веществ, весовые отношения которых могут изменяться в довольно широких пределах. То вещество, которое взято в избытке и служит средой, в которой идет растворение, называется растворителем. Вещество, которое растворяется, называется растворимым веществом.

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Растворимость выражают обычно максимальным числом граммов вещества, способным раствориться в 100 г растворителя при данной температуре.

Растворы, содержащие в данном объеме растворителя максимальное количество растворяемого вещества, называются насыщенными.

Растворы, содержащие растворяемого вещества меньше максимального количества, называются ненасыщенными.

Растворы, содержащие при данной температуре в растворенном состоянии большее количество вещества, чем в насыщенном растворе, называются пересыщенными.

Выделение или поглощение тепла и изменение объема при растворении указывают на то, что растворы нельзя рассматривать только как механические смеси. При растворении частицы растворенного вещества образуют с молекулами растворителя неопределенные по составу, более или менее непрочные соединения, называемые сольватами (в случае воды — гидратами).

При растворении твердого вещества, во-первых, идет распределение вещества в растворе (распад кристаллов и диффузия), что связано с поглощением тепла; во-вторых, происходит образование сольватов, что связано с выделением тепла. В зависимости от того, какой процесс преобладает, общий тепловой эффект растворения будет положительным или отрицательным.

Главной характеристикой раствора является его концентрация. Концентрацией раствора называется количество растворенного вещества, содержащееся в определенном весовом количестве или в определенном объеме раствора.

Концентрация растворов в химической практике обычно выражается в виде

- 1) процентной концентрации,
- 2) молярной концентрации,
- 3) нормальной концентрации,
- 4) моляльной концентрации.

I. Процентная концентрация раствора выражается числом граммов растворенного вещества, приходящимся на 100 г раствора.

Пример 1. В 30 г воды растворено 2 г сахара. Вычислить процентную концентрацию раствора.

Решение. Вес полученного раствора $30 + 2 = 32$ г. В этом растворе содержится 2 г сахара. Количество сахара, содержащегося в 100 г раствора, находим из соотношения

$$\begin{array}{l} 32 - 2 \\ 100 - x \end{array} \quad x = \frac{2 \cdot 100}{32} = 6,25 \%$$

Пример 2. Сколько нужно взять едкого натра и каков должен быть объем воды для того, чтобы приготовить 0,5 л 20 %-ного раствора?

Решение. Так как известен объем раствора, то необходимо взять значение плотности 20 %-ного раствора едкого натра; из таблицы (см. приложение I) находим, что $d = 1,225$ г/см³.

Вес приготавливаемого раствора

$$500 \cdot 1,225 = 612,5 \text{ г.}$$

Вычисляем вес NaOH в этом растворе

$$\begin{array}{l} 200 - 20 \\ 612,5 - x \end{array} \quad x = \frac{612,5 \cdot 20}{100} = 122,5 \text{ г.}$$

Вес воды:

$$612,5 - 122,5 = 490 \text{ г.}$$

Так как плотность воды $d = 1$ г/см³, следовательно, воды нужно взять 490 мл.

Пример 3. Сколько граммов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и воды потребуется для приготовления 40 г 10 %-ного раствора, рассчитанного на безводную соль?

Решение. Для изготовления 100 г 10 %-ного

раствора требуется 10 г безводной соли, а для приготовления 40 г раствора потребуется

$$\begin{array}{l} 100 - 10 \\ 40 - x \end{array} \quad x = \frac{10 \cdot 40}{100} = 4 \text{ г.}$$

Молекулярная масса Na_2SO_4 равна 142, а молекулярная масса $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - 322. Следовательно, в 322 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержится 142 г Na_2SO_4 , и в x г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержится 4 г Na_2SO_4 .

$$\begin{array}{l} 142 - 322 \\ 4 - x \end{array} \quad x = \frac{4 \cdot 322}{142} = 9,07 \text{ г.}$$

Для приготовления 40 г 10 %-ного раствора нужно 9,07 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $40 - 9,07 = 30,93$ г воды.

2. Молярная концентрация раствора выражает число молей растворенного вещества в одном литре раствора.

Пример 4. Сколько г кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нужно взять, чтобы приготовить 2 л 0,2 молярного раствора?

Решение. Молекулярная масса $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равна 286. Для приготовления 1 л раствора требуется 0,2 моля, а для приготовления 2 л раствора - 0,4 моля.

$$0,4 \cdot 286 = 114,4 \text{ г.}$$

Для практического приготовления раствора в мерную колбу на 2 л количественно переводят 114,4 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, наливают небольшое количество воды. После растворения соды мерную колбу доливают водой до метки.

Пример 5. Сколько мл 30 %-ной соляной кислоты нужно взять для приготовления 500 мл её 0,1 молярного рас-

твора?

Р е ш е н и е. В 500 мл 0,1 М раствора содержится
 $0,5 \cdot 0,1 \cdot 36,5 = 1,825$ г

хлористого водорода.

Вычисляем количество 30 %-ного раствора в граммах, которое содержит 1,825 г HCl.

$$\begin{array}{l} 100 - 30 \\ x - 1,825 \end{array} \quad x = \frac{1,825 \cdot 100}{30} = 6,083 \text{ г.}$$

Плотность 30 %-ного раствора HCl найдем из таблицы (приложение I): $d = 1,152$. 6,083 г 30 %-ного раствора имеет объем

$$\frac{6,083}{1,152} = 5,28 \text{ мл.}$$

П р и м е р 6. Вычислить молярность 20 %-ного раствора соляной кислоты, если плотность раствора $d = 1,100$.

Р е ш е н и е. В 100 г 20 %-ного раствора соляной кислоты содержится 20 г HCl. Объем 100 г раствора

$$v = \frac{100}{1,100} = 90,9 \text{ мл.}$$

Вычисляем количество HCl в одном литре раствора:

$$\begin{array}{l} 90,9 - 20 \\ 1000 - x \end{array} \quad x = \frac{20 \cdot 1000}{90,9} = 220 \text{ г.}$$

Для вычисления молярности нужно полученную величину разделить на молекулярную массу HCl:

$$220 : 36,5 = 6,0 \text{ М.}$$

3. Нормальная концентрация раствора выражается числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в одном литре раствора.

Пример 7. Сколько мл раствора H_2SO_4 с плотностью 1,84 нужно взять для приготовления 250 мл 0,1 N раствора?

Решение. Эквивалент H_2SO_4 равен 49. Следовательно, для приготовления 250 мл 0,1 N раствора нужно

$$0,25 \cdot 0,1 \cdot 49 = 1,225 \text{ г}$$

серной кислоты. Из таблицы находим, что кислота с плотностью 1,84 отвечает её 96 %-ному раствору. Вычисляем количество 96 %-ного раствора H_2SO_4 , содержащее 1,225 г H_2SO_4 :

$$\begin{array}{l} 100 - 96 \\ x - 1,225 \end{array} \quad x = \frac{1,225 \cdot 100}{96} = 1,276 \text{ г.}$$

Перейдя от веса кислоты к объему, получим

$$v = \frac{1,276}{1,84} = 0,69 \text{ мл.}$$

Пример 8. Сколько граммов K_2SO_4 нужно для приготовления 500 мл 0,2 N раствора?

Решение. Эквивалент K_2SO_4

$$E = \frac{M}{2} = \frac{174}{2} = 87.$$

Таким образом, для приготовления раствора требуется

$$0,5 \cdot 0,2 \cdot 87 = 8,7 \text{ г}$$

сульфата калия.

4. Моляльная концентрация раствора выражает число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Пример 9. В 200 г воды растворено 6,37 г $MgCl_2$. Определить моляльную концентрацию раствора.

Решение. Молекулярная масса $MgCl_2$ равна 95,24.

Вычисляем количество граммов $MgCl_2$ на 1000 г растворителя:

$$\begin{array}{l} 200 - 6,37 \\ 1000 - x \end{array} \quad x = \frac{6,37 \cdot 1000}{200} = 31,85 \text{ г.}$$

Перейдя к количеству молей, получим

$$\frac{31,85}{95,24} = 0,33.$$

Пример 10. Сколько мл раствора H_2SO_4 с плотностью 1,150 нужно взять для приготовления 0,5 л 0,2 моляльного раствора?

Решение. Из таблицы (см. приложение I) находим, что серная кислота с плотностью 1,150 отвечает её 21,38 %-ному раствору.

Для приготовления 0,2 моляльного раствора на 1000 г растворителя требуется

$$0,2 \cdot 98 = 19,6 \text{ г } H_2SO_4.$$

Вычисляем процентную концентрациюготавливаемого раствора:

$$\begin{array}{l} 1019,6 \text{ г раствора} \quad 19,6 \text{ г } H_2SO_4 \\ 100 \text{ г раствора} \quad x \text{ г } H_2SO_4 \end{array}$$
$$x = \frac{19,6 \cdot 100}{1019,6} = 1,92 \%$$

Из таблицы (см. приложение I) находим, что 1,92 %-ный раствор имеет плотность 1,0114.

Вычисляем весовое количествоготавливаемого раствора:

$$500 \cdot 1,0114 = 505,7 \text{ г.}$$

Подсчитываем весовое количество H_2SO_4 , требуемое для приготовления 0,5 л раствора:

$$\begin{array}{l} 100 \quad - \quad 1,92 \\ 505,7 \quad - \quad x \end{array} \quad x = \frac{505,7 \cdot 1,92}{100} = 9,71 \text{ г.}$$

Вычисляем весовое количество и объем исходной кислоты (21,38 %-ной), требуемой для приготовления 0,5 л раствора:

$$\begin{array}{l} 100 \quad - \quad 21,38 \\ x \quad - \quad 9,71 \end{array} \quad x = \frac{9,71 \cdot 100}{21,38} = 45,4 \text{ г,}$$

$$v = \frac{45,4}{1,15} = 39,5 \text{ мл.}$$

Концентрацию растворов выражают также титром. Титром называется количество вещества в граммах, содержащееся в одном миллилитре раствора. Его вычисляют по формуле

$$T = \frac{E \cdot N}{1000},$$

где E — эквивалент растворенного вещества,

N — нормальность раствора.

Раствор реактива, имеющий заранее известную концентрацию, называется титрованным раствором.

Титрованные растворы могут употребляться для определения концентрации растворов других химических веществ. Методика определения титра называется титрованием, а концентрацию исследуемого раствора вычисляют из соотношения

$$v_1 N_1 = v_2 N_2,$$

где v_1 и N_1 — объем и нормальность исследуемого раствора,

v_2 и N_2 — объем и нормальность титрованного раствора.

I. Определение концентрации кислот

Плотность раствора закономерно изменяется при изменении концентрации раствора. Плотность раствора кислоты может быть

определена при помощи ареометра. Ареометр представляет собой пустотельный стеклянный поплавок, шарик которого заполнен дробью или ртутью. Верхняя часть поплавка вытянута в виде узкой трубки, на которой нанесены деления, соответствующие различным значениям плотности.

Для определения плотности раствора кислоты в цилиндр следует налить исследуемую кислоту и осторожно опустить в нее ареометр (ареометр держать рукой до тех пор, пока шкала его полностью погрузится в жидкость). Деление шкалы, до которой ареометр свободно опустится в жидкость, показывает плотность жидкости.

По плотности найти в таблице (см. приложение I) процентную концентрацию.

Пример I. Найти процентную концентрацию раствора H_2SO_4 , плотность которого 1,150.

Решение. По данным таблицы раствору плотностью 1,155 соответствует 22 %-ная, а раствору плотностью 1,147 - 21 %-ная концентрация

1,155 22 %

1,147 21 %

разности 0,008 соответствует 1 %.

Данная плотность отличается от табличной на

$$1,150 - 1,147 = 0,003.$$

Вычисляем поправку для процентной концентрации:

$$\begin{array}{r} 0,008 - 1 \\ 0,003 - x \end{array} \quad x = \frac{0,003 \cdot 1}{0,008} = 0,38.$$

Процентная концентрация исследуемой кислоты равна $21 + 0,38 =$

= 21,38 %.

Пример 2. Вычислить плотность 1,92 %-ного раствора H_2SO_4 .

Решение. По данным таблицы

2 %-ному раствору соответствует плотность 1,012

1 %-ному раствору соответствует плотность 1,005

1 % соответствует разность плотностей 0,007

Данная концентрация отличается от табличной на

$$2 - 1,92 = 0,08.$$

Вычисляем поправку для плотности

$$\begin{array}{l} 1 \quad - \quad 0,007 \\ 0,08 - x \end{array} \quad x = \frac{0,08 \cdot 0,007}{1} \approx 0,0006.$$

Плотность 1,92 %-ного раствора равна

$$1,0120 - 0,0006 = 1,0114.$$

2. Приготовление раствора кислоты заданной концентрации

Получите у преподавателя задание: раствор какой кислоты, какой концентрации и в каком объеме нужно приготовить.

При помощи ареометра определить плотность исходной кислоты. По данным таблицы вычислить процентную концентрацию кислоты. Вычислить объем исходной кислоты, требуемый для выполнения задания. Нужный объем кислоты налить в соответствующую мерную колбу. Долить в мерную колбу при перемешивании воды до метки. Закрывать колбу пробкой.

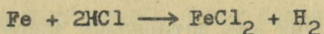
Задачи

1. К 500 мл 28 %-ного раствора аммиака ($d = 0,9$) прибавили

- 1 л воды. Какова процентная концентрация аммиака в полученном растворе?
- Какой объем 12 %-ного раствора KOH ($d = 1,1$) можно приготовить из 2 л 44 %-ного раствора KOH ($d = 1,46$)?
 - Определить молярность и нормальность следующих растворов:
 - 70 %-ного раствора H_2SO_4 , $d = 1,62$,
 - 40 %-ного раствора NaOH, $d = 1,44$,
 - 20 %-ного раствора H_3PO_4 , $d = 1,11$.
 - Насыщенный раствор хлорида магния при 20° содержит 100,3 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл раствора ($d = 1,33$). Найти растворимость этой соли в молях на литр и в процентах.
 - Имеется 30 кг 35 %-ной соляной кислоты. Сколько нужно взять 10 %-ной кислоты, чтобы при их смешении получить 25 %-ный раствор кислоты?
 - 66,8 г H_2SO_4 растворили в 13,2 г воды. Плотность полученного раствора 1,25. Определить процентную, молярную, нормальную и моляльную концентрации.
 - Сколько граммов 96 %-ного раствора H_2SO_4 и воды нужно взять для приготовления 200 г 5 %-ного раствора
 - Какое количество буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и сколько воды надо взять для приготовления 2 кг 5 %-ного раствора, рассчитанного на безводную соль?
 - К 200 мл 52 %-ного раствора HNO_3 ($d = 1,322$) прилили 300 мл 15 %-ного раствора HNO_3 ($d = 1,084$). Какова процентная концентрация полученного раствора?
 - В 40 г воды растворили 10 г $FeCl_3$. Плотность полученного раствора 1,182. Вычислить процентную, нормальную, молярную, моляльную концентрации и титр раствора.

VI ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, в которых одни молекулы, атомы или ионы отдают электроны, а другие соответствующие частицы принимают эти электроны. Следовательно, признаком окислительно-восстановительных реакций является изменение валентности некоторых элементов, входящих в состав реагирующих соединений. Например, в реакции



валентность железа изменяется от нуля до плюс двух, а положительно одновалентный водород переходит в состояние с валентностью нуль. Значит, эта реакция является окислительно-восстановительной реакцией.

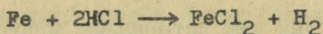
В широком смысле окислением называется процесс потери электронов молекулами, атомами или ионами, восстановлением же - соответственно процесс присоединения электронов. Таким образом, окислители - это ионы, атомы или молекулы, которые в реакции присоединяют электроны. Типичными окислителями являются, например, O_2 , Cl_2 , KMnO_4 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Pb^{4+} , H_2O_2 , HNO_3 и др. Восстановители, наоборот, - это такие ионы, атомы или молекулы, которые отдают электроны. Наиболее известные восстановители: H_2 , Na_2SO_3 , I^- , Pb^{2+} , Zn , C , H_2S , CO . При окислении понижается отрицательная или повышается положительная валентность, при восстановлении же повышается отрицательная или понижается положительная валентность.

Окислительно-восстановительные свойства нейтральных

- 1 л воды. Какова процентная концентрация аммиака в полученном растворе?
- Какой объем 12 %-ного раствора KOH ($d = 1,1$) можно приготовить из 2 л 44 %-ного раствора KOH ($d = 1,46$)?
 - Определить молярность и нормальность следующих растворов:
 - 70 %-ного раствора H_2SO_4 , $d = 1,62$,
 - 40 %-ного раствора NaOH, $d = 1,44$,
 - 20 %-ного раствора H_3PO_4 , $d = 1,11$.
 - Насыщенный раствор хлорида магния при 20° содержит 100,3 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 100 мл раствора ($d = 1,33$). Найти растворимость этой соли в молях на литр и в процентах.
 - Имеется 30 кг 35 %-ной соляной кислоты. Сколько нужно взять 10 %-ной кислоты, чтобы при их смешении получить 25 %-ный раствор кислоты?
 - 66,8 г H_2SO_4 растворили в 13,2 г воды. Плотность полученного раствора 1,25. Определить процентную, молярную, нормальную и моляльную концентрации.
 - Сколько граммов 96 %-ного раствора H_2SO_4 и воды нужно взять для приготовления 200 г 5 %-ного раствора
 - Какое количество буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и сколько воды надо взять для приготовления 2 кг 5 %-ного раствора, рассчитанного на безводную соль?
 - К 200 мл 52 %-ного раствора HNO_3 ($d = 1,322$) прилили 300 мл 15 %-ного раствора HNO_3 ($d = 1,084$). Какова процентная концентрация полученного раствора?
 - В 40 г воды растворили 10 г $FeCl_3$. Плотность полученного раствора 1,182. Вычислить процентную, нормальную, молярную, моляльную концентрации и титр раствора.

VI ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, в которых одни молекулы, атомы или ионы отдают электроны, а другие соответствующие частицы принимают эти электроны. Следовательно, признаком окислительно-восстановительных реакций является изменение валентности некоторых элементов, входящих в состав реагирующих соединений. Например, в реакции



валентность железа изменяется от нуля до плюс двух, а положительно одновалентный водород переходит в состояние с валентностью нуль. Значит, эта реакция является окислительно-восстановительной реакцией.

В широком смысле окислением называется процесс потери электронов молекулами, атомами или ионами, восстановлением же - соответственно процесс присоединения электронов. Таким образом, окислители - это ионы, атомы или молекулы, которые в реакции присоединяют электроны. Типичными окислителями являются, например, O_2 , Cl_2 , KMnO_4 , KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Pb^{4+} , H_2O_2 , HNO_3 и др. Восстановители, наоборот, - это такие ионы, атомы или молекулы, которые отдают электроны. Наиболее известные восстановители: H_2 , Na_2SO_3 , I^- , Pb^{2+} , Zn , C , H_2S , CO . При окислении понижается отрицательная или повышается положительная валентность, при восстановлении же повышается отрицательная или понижается положительная валентность.

Окислительно-восстановительные свойства нейтральных

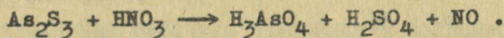
атомов характеризуются потенциалом ионизации и сродством к электрону. Потенциал ионизации (измеряется в электронвольтах, эв) выражает работу, которую нужно затратить для отщепления электрона от атома, и, следовательно, эта величина является мерой восстановительных свойств атомов. Сродство к электрону (измеряется в килокалориях или в джоулях) характеризует энергию, которая связана с присоединением электрона к нейтральному атому.

Окисление в одной и той же реакции всегда сопровождается восстановлением, так как потерянные восстановителем электроны присоединяются к окислителю, потому что общее число участвующих в реакции электронов остается неизменным. Схематично связь между окислителем и восстановителем можно представить уравнением: восстановитель \rightleftharpoons окислитель + электрон.

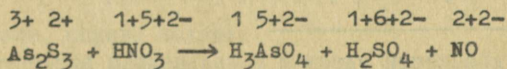
Из вышеуказанного следует, что при нахождении коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций нельзя исходить из формального численного равенства атомов реагирующих элементов в составе исходных веществ и продуктов, а приходится учитывать равенство числа электронов, присоединяемых окислителем и теряемых восстановителем. Как при обычных реакциях, так и в случае окислительно-восстановительных реакций, прежде всего нужно знать химические формулы исходных веществ и продуктов реакции. Затем составляют уравнение реакции без коэффициентов и находят валентность элементов, входящих в состав реагирующих соединений, и определяют, какие из элементов окислились или восстановились. При определении валентности исходят из электронейтральности мо-

лекулы как целой, а элементы, входящие в состав молекул, рассматриваются при этом как элементарные отрицательные или положительные ионы. При определении валентности надо учитывать, что у металлов она всегда положительная, водород всегда положительно одновалентен (кроме гидридов, где водород отрицательно одновалентен, например, LiH , CaH_2), кислород отрицательно двухвалентен (кроме F_2O , где кислород положительно двухвалентен, в перекисях кислород имеет формальную валентность $-I$). Могут встречаться случаи, где по этим соображениям у некоторых элементов валентность будет больше 8 (например, в соединении CrO_5 у Cr валентность $+10$). Такие случаи объясняются тем, что при определении валентности мы исходили только из валентности кислорода и водорода как из постоянных величин и не учитывали действительной структуры соответствующих соединений. Истинная валентность элемента определяется всегда структурой рассматриваемого соединения. Поэтому валентность, найденная вышеуказанным способом, называется формальной валентностью.

Рассмотрим в качестве примера определение коэффициентов в следующей реакции

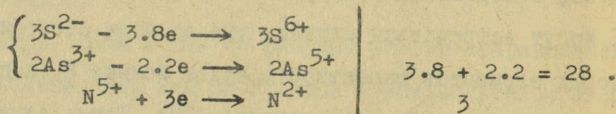


I. Определяем валентность элементов, входящих в состав реагирующих веществ до и после реакции, и полученные значения валентностей записываем числами над соответствующим элементом:



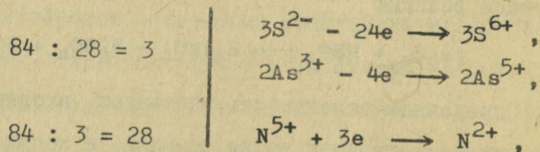
Отсюда следует, что валентность изменилась у элементов As, S и N. Один атом S^I) потерял 8 электронов, один атом As 2 электрона, а один атом N присоединил 3 электрона.

As и S окислились, N восстановился. (Обычно учитывают только валентность тех атомов, которые окислились или восстановились, остальные не отмечаются. Найдем число потерянных и присоединенных электронов в следующем электронном уравнении:



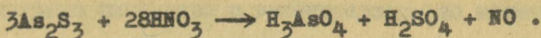
Молекула As₂S₃ целиком теряет 28 электронов, одна молекула HNO₃ присоединяет 3 электрона. Так как число электронов, теряемое восстановителем (As₂S₃), должно равняться числу электронов, присоединяемых окислителем (HNO₃), то находим наименьшее кратное соответствующих чисел (28 и 3), которое будет 3 · 28 = 84.

2. По наименьшему кратному определим коэффициенты для окислителя и восстановителя



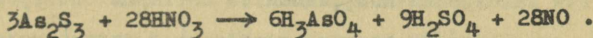
и записываем эти коэффициенты в исходное уравнение перед соответствующими соединениями

I В целях краткости здесь и в дальнейшем элементы, входящие в состав соединений, будем называть атомами, хотя в буквальном смысле такое применение понятия атома не вполне оправдано.

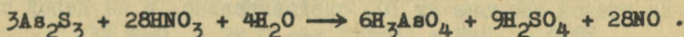


Тем самым определено число атомов восстановителя и окислителя, принимающих участие в реакции.

3. Уравниваем на правой стороне уравнения число атомов всех элементов, кроме водорода и кислорода,



4. Так как большинство окислительно-восстановительных реакций происходит в водных растворах, то вода может принимать участие в реакции окисления-восстановления или образоваться как продукт реакции. Теперь определим число молекул воды, принимающих участие в реакции, по количеству атомов водорода на левой и правой сторонах уравнения. На правой стороне уравнения $6 \cdot 3 + 9 \cdot 2 = 36$, а на левой - 28 атомов водорода. Следовательно, в реакции должны участвовать в качестве исходного вещества дополнительно $(36-28) : 2 = 4$ молекулы воды.

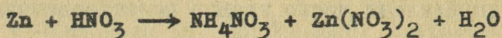


5. Правильность найденных коэффициентов проверяем по числу атомов кислорода в составе исходных и конечных веществ.

Представленная методика применима в большинстве окислительно-восстановительных реакций, и определение коэффициентов начинается с левой стороны уравнения. В нижеуказанных случаях при нахождении коэффициентов целесообразнее исходить из правой стороны уравнения реакции, рассматривая реакцию идущей, якобы, справа налево.

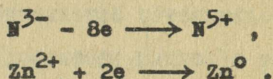
I) Случай, когда часть окислителя или восстановителя

затрачивается на присоединение с конечными продуктами реакции. Например, в реакции

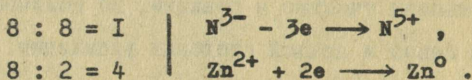


на каждую молекулу HNO_3 -окислителя затрачиваются еще молекулы HNO_3 для образования солей NH_4NO_3 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

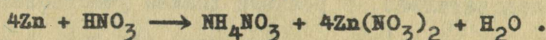
Для нахождения коэффициентов составим электронное уравнение, рассматривая реакцию протекающей справа налево



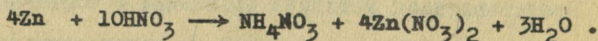
Наименьшим кратным является 8; следовательно, соответствующие коэффициенты получаются



Подставляя эти коэффициенты в уравнение, получим:



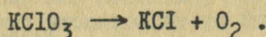
Уравниваем число атомов N на обеих сторонах уравнения. На правой стороне их 10, следовательно, и на левой стороне должно быть 10 атомов N. Из сравнения количества атомов N следует, что в результате реакции должно образоваться еще 3 молекулы воды. Таким образом,



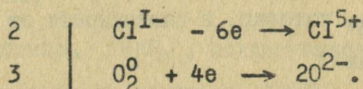
Из этого примера видно, что, кроме одной молекулы HNO_3 -окислителя, в реакции участвуют 9 молекул HNO_3 в качестве солеобразователей.

2) Случай, когда окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. К этой группе относится

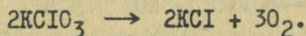
большинство реакций разложения. Например, при получении кислорода из бертолетовой соли происходит реакция



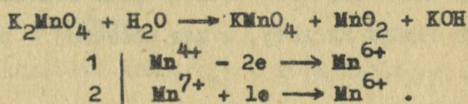
Составим электронное уравнение и находим соответствующие коэффициенты:



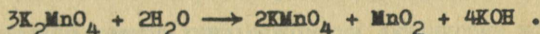
Отсюда уравнение реакции следующее:



3) Реакции диспропорционирования, где одна часть какого-либо элемента окисляется, другая часть того же элемента восстанавливается. Например, при реакции разложения K_2MnO_4 $\text{Mn}(\text{VI})$ частично превращается в $\text{Mn}(\text{IV})$, частично в $\text{Mn}(\text{VII})$.

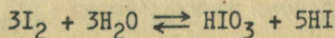


Таким образом, уравнение реакции получится следующее:



Следует отметить, что в большинстве случаев характер окислительно-восстановительных реакций зависит от кислотности реакционной среды, и у многих окислителей и восстановителей окислительно-восстановительные свойства проявляются лишь при данной кислотности среды.

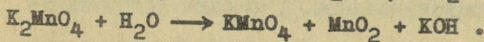
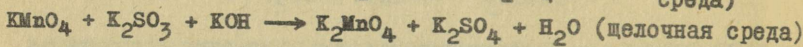
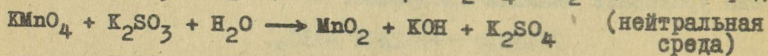
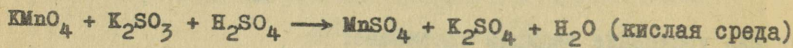
Например, реакция



в щелочной среде идет слева направо, а в кислой среде -

справа налево.

Хорошим примером зависимости окислительно-восстановительных свойств соединений от кислотности среды служит довольно яркое изменение окислительной способности KMnO_4 при переходе из кислой среды в щелочную. Это четко проявляется в реакции с K_2SO_3 , которая, в зависимости от среды, происходит следующим образом



(Анализ уравнений и нахождение коэффициентов выполнить самостоятельно.) Для получения кислой среды обычно применяют разбавленную серную кислоту, а для щелочной - раствор NaOH или KOH .

Экспериментальная часть

При выполнении нижеприводимых опытов обратить внимание на различные явления в ходе реакции (изменение окраски, выпадение осадка, выделение газа и т.д.) и на их основе определить основные продукты реакции, которые необходимы для составления уравнения реакции. Иметь в виду, что окраска соединений, содержащих элементы марганец и хром, зависит от валентности следующим образом:

Mn (УП) - фиолетовый,

Mn (IV) - коричневый,

Mn (VI) - зеленый,

Mn (II) - бесцветный,

Cr (VI) - желтый (кислая среда),
Cr (VI) - оранжевый (щелочная среда),
Cr (III) - зеленый.

О п ы т I. Окислительно-восстановительные свойства HNO_2 .

А. К 2-3 мл раствора KMnO_4 , подкисленного серной кислотой, добавить несколько мл раствора NaNO_2 . Раствор сразу же обесцвечивается. Написать уравнение реакции.

Б. Налить в пробирку несколько мл раствора KI , подкислить разбавленной H_2SO_4 и прилить немного раствора NaNO_2 . Выделяется свободный йод, что можно доказать путем добавления раствора крахмала. Написать уравнение реакции.

О п ы т 2. Восстановление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при помощи сульфита.

В пробирку наливают немного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой, и добавляют в избытке раствор Na_2SO_3 . Сразу же меняется окраска раствора. Написать уравнение реакции.

О п ы т 3. Восстановление $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сероводородом.

Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ подкислить разбавленной H_2SO_4 и добавить H_2S - воды. Какие явления имеют место? Написать уравнение реакции.

О п ы т 4. Окислительное разложение H_2O_2 .

А. К раствору KI , подкисленному серной кислотой, прилить несколько капель раствора H_2O_2 . Наблюдается изменение окраски раствора. Написать уравнение реакции.

Б. К 2-3 мл раствора хромовых квасцов в пробирке прилить по каплям раствор щелочи до полного растворения первоначально выделенного осадка. Затем налить в пробирку немного раствора H_2O_2 . Окраска раствора изменится. Написать уравнение реакции.

О п ы т 5. Восстановительное разложение H_2O_2 .

К подкисленному серной кислотой раствору KMnO_4 прилить немного раствора H_2O_2 . Как изменится раствор? Выделение газа доказывається тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции и составить схемы окислительного и восстановительного разложения перекиси водорода.

О п ы т 6. Восстановление соли ртути.

К раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ прилить немного раствора SnCl_2 . Наблюдается выделение белого осадка (каломель, Hg_2Cl_2). Написать уравнение реакции. Затем прибавить в избытке раствор SnCl_2 , образуется черный осадок металлической ртути. Написать уравнение реакции.

О п ы т 7. Зависимость восстановления KMnO_4 от среды.

Влить в три пробирки 2-3 мл раствора KMnO_4 . В первую пробирку добавить немного раствора серной кислоты, во вторую - воды и в третью - раствора NaOH . Затем в каждую пробирку прибавить раствора Na_2SO_3 . Что наблюдается в пробирках? Написать уравнения реакций.

О п ы т 8. Восстановление FeCl_3 сероводородом.

Через раствор FeCl_3 в пробирке пропускают сероводород из аппарата Киппа для сероводорода. Наблюдается помутнение

раствора из-за выделяемой серы. Доказать при помощи красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ присутствие ионов Fe^{2+} в растворе. Написать уравнение реакции.

О п ы т 9. Окисление PbS перекисью водорода.

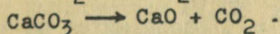
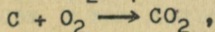
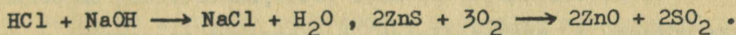
В пробирку с 1-2 мл раствора $Pb(NO_3)_2$ вводят H_2S из аппарата Киппа. Наблюдается образование черного осадка PbS . Затем к жидкости в пробирке приливают раствор H_2O_2 до тех пор, пока осадок не станет белым. Написать уравнение реакции.

О п ы т 10. Окисление $MnCl_2$ бромистой водой.

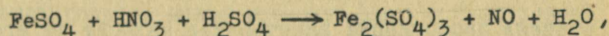
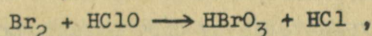
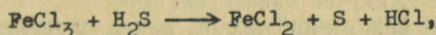
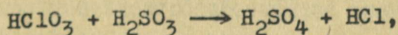
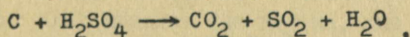
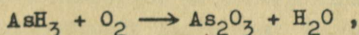
К раствору $MnCl_2$ добавить раствор щелочи и затем бромистую воду. Обратит внимание на изменения и составить уравнение реакции.

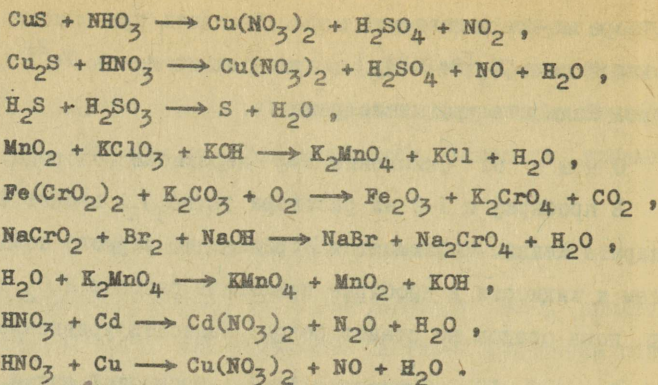
З а д а ч и

1. Какие из нижеприводимых реакций являются окислительно-восстановительными?



2. Найти коэффициенты в следующих реакциях:





УП ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Вещества, которые при растворении в растворителях или при расплавлении распадаются на ионы, называются электролитами. Процесс распада веществ на ионы называется электролитической диссоциацией. Процесс электролитической диссоциации обратим и, следовательно, в состоянии равновесия в растворе имеются как недиссоциированные молекулы, так и ионы. Отношение числа молекул электролита n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита n_0 , называется степенью электролитической диссоциации и обозначается обычно через α :

$$\alpha = \frac{n}{n_0}.$$

α выражается или в виде дроби, или в процентах, а численное значение α характеризует силу электролита. Так как степень диссоциации электролита зависит от его концентрации

в растворе, то для сравнения сил различных электролитов нужно сравнить степени их диссоциации в растворах одинаковой концентрации. В зависимости от численного значения α электролиты можно условно разделить на три группы:

1) сильные электролиты ^I - $\alpha > 30\%$. К этой группе относятся соли, многие неорганические кислоты и основания, например, KCl , $NaOH$, $Ba(OH)_2$, H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и т.д.

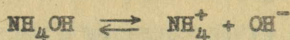
2) электролиты средней силы - $30\% > \alpha > 2\%$. Сюда относятся некоторые кислоты, например, H_3PO_4 , H_2SO_3 , HF и др. соединения;

3) слабые электролиты - $\alpha < 2\%$. Типичными представителями слабых электролитов являются соединения NH_4OH , HCN , CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2S , $HgCl_2$.

В очень разбавленных растворах все электролиты, включая и слабые, диссоциированы полностью, т.е. $\alpha = 100\%$.

Растворы слабых электролитов подчиняются закону действующих масс, по которому равновесное состояние процесса диссоциации можно характеризовать константой равновесия. Например, при диссоциации NH_4OH имеет место равновесие

^I В настоящее время доказано экспериментально, что все сильные электролиты полностью диссоциированы на ионы, т.е. $\alpha = 100\%$. Но концентрация заряженных частиц - ионов - в растворах сильных электролитов так высока, что между ионами имеет место сильное электростатическое взаимодействие, что приводит к значительному уменьшению значения α , и тем самым измеренные значения α не отражают действительного состояния сильных электролитов в растворе. Поэтому в растворах сильных электролитов можно говорить лишь о "кажущейся степени диссоциации", а истинная степень диссоциации равна 100%.



и, применяя теперь закон действующих масс к этой реакции, получаем

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]},$$

где K - константа равновесия реакции диссоциации NH_4OH , а квадратные скобки обозначают концентрацию соответствующих веществ. Выражая в последнем уравнении $[\text{NH}_4^+]$ и $[\text{OH}^-]$ при помощи α и $[\text{NH}_4\text{OH}]$, обозначая исходную концентрацию $[\text{NH}_4\text{OH}]$ через c_0 , получим $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_0$ и $[\text{NH}_4\text{OH}] = (1 - \alpha) c_0$. Подставляя соответствующие величины в выражение константы равновесия, можем написать

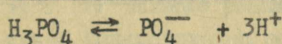
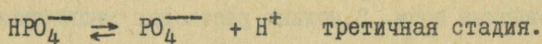
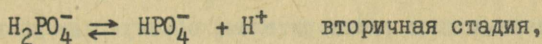
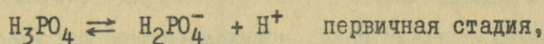
$$K = c_0 \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Полученная формула выражает закон разведения Оствальда, и он применим для всех слабых электролитов. Из этого закона следует, что при понижении концентрации слабого электролита в растворе степень его диссоциации α должна увеличиваться, поскольку константа равновесия реакции от концентрации электролита не зависит. Соответственно выражению константы равновесия состояние равновесия может быть смещено в одну или другую сторону путем изменения концентрации продуктов диссоциации. В вышеуказанном примере прибавление ионов NH_4^+ или OH^- смещает равновесие в сторону образования NH_4OH , а понижение концентрации этих ионов в растворе смещает равновесие процесса в сторону диссоциации NH_4OH .

Многоосновные кислоты и многокислотные основания не от-

цепляют при диссоциации сразу в одной стадии всех ионов H^+ или OH^- . В таком случае электролитическая диссоциация происходит ступенчато, и различают соответственно первичную, вторичную и т.д. стадии.

Например:

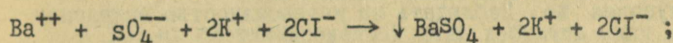


Каждая такая промежуточная стадия процесса диссоциации характеризуется константой равновесия соответствующей реакции диссоциации.

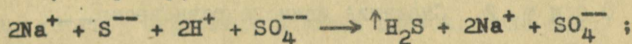
В химических реакциях сильных электролитов реагирующими частицами являются ионы, и уравнение реакции можно представить в виде ионного уравнения.

Межионные реакции происходят практически до конца лишь тогда, когда в результате реакции образуется:

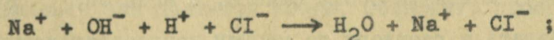
1) труднорастворимое вещество, например,



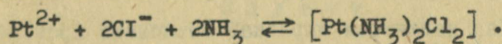
2) газ, например,



3) слабый электролит,



4) комплексное соединение,



Влияние температуры на процесс диссоциации зависит от конкретного процесса, но в большинстве случаев тепловой эффект процесса диссоциации незначителен. Исключением является только вода, диссоциация которой сопровождается значительным поглощением тепла.

Во многих случаях ионы, образовавшиеся при диссоциации, вступают в реакцию с растворителем, образуя так называемые сольватированные ионы. В водных растворах такой процесс называется гидратацией. Иногда для подчеркивания гидратированного состояния ионов в растворе положительный заряд ионов отмечается вместо плюса точкой, например, Na^{\cdot} , $\text{Ba}^{\cdot\cdot}$, а отрицательный заряд ионов соответственно запятой, например, Cl^{\prime} , $\text{SO}_4^{\prime\prime}$. В водных растворах обычно все ионы гидратированы.

Экспериментальная часть

О п ы т 1. Слабые и сильные электролиты.

Налить в 3 пробирки растворы кислот с одинаковой концентрацией: в первую соляную кислоту, во вторую серную и в третью уксусную кислоту. Положить в каждую пробирку одинаковый кусочек Zn . Наблюдать за интенсивностью выделения водорода в каждой пробирке. Написать уравнения реакций.

О п ы т 2. Смещение ионного равновесия.

А. Растворить в пробирке в 1-2 мл воды несколько кристаллов CoCl_2 . Молекулы CoCl_2 синего, а ионы Co^{2+} розового цвета. Добавить к раствору по каплям концентрированной соляной кислоты. Что происходит в растворе? Затем добавить по каплям воды. Как изменится окраска? Объяснить происшедшие

явления.

Б. Налить в 2 пробирки по 3-4 мл раствора 2 N соляной кислоты. Опустить в обе пробирки одинаковый кусочек Zn. Когда в обеих пробирках начнется выделение водорода с более-менее одинаковой интенсивностью, добавить в одну пробирку 3-4 мл 2 N раствора CH_3COONa , а в другую - 3-4 мл воды. Объяснить происходящие явления с точки зрения электролитической диссоциации.

О п ы т 3. Ионные реакции.

А. 2-3 мл растворов Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и K_2CrO_4 налить в три различные пробирки и добавить в каждую 2-3 мл раствора BaCl_2 . Что происходит? Написать ионные уравнения соответствующих реакций.

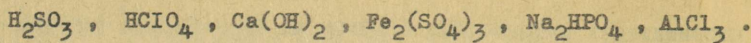
Б. Налить по 2-3 мл растворов соляной кислоты, NaCl , FeCl_3 и KClO_3 в различные пробирки и добавить в каждую 2-3 капли AgNO_3 . Объяснить происходящие явления. Написать соответствующие ионные уравнения реакций.

О п ы т 4. Влияние температуры на состояние равновесия реакции электролитической диссоциации.

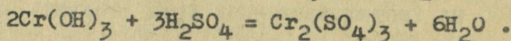
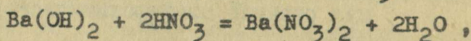
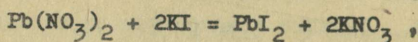
К 100 мл дистиллированной воды добавить одну каплю концентрированного раствора NH_4OH и 5 капель раствора фенолфталеина. Раствор окрасится розовым цветом. Если колбу нагреть, то окраска исчезнет и раствор станет бесцветным, а при охлаждении она появится вновь. Объяснить происходящие явления. Написать нужные уравнения.

З а д а ч и

I. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих веществ:



2. Определите концентрацию ионов K^+ и ионов SO_4^{2-} в 0,1 н. растворе K_2SO_4 , считая диссоциацию этой соли полной.
3. Определите эффективную концентрацию гидроксильных ионов в 0,2 н. растворе едкого натра, если кажущаяся степень диссоциации NaOH равна 90 %.
4. Растворимость бертолетовой соли KClO_3 равна 0,52 моль/л при 18°C. Какова эффективная концентрация ионов K^+ и ClO_3^- в насыщенном растворе, если соль диссоциирована в нем на 75 %?
5. Константа диссоциации одноосновной масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ равна $1,5 \cdot 10^{-5}$. Какова должна быть степень ее диссоциации в 0,005 М растворе?
6. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,02 М растворе сернистой кислоты, учитывая только I-ю ступень диссоциации, для которой константа диссоциации равна $1,7 \cdot 10^{-2}$.
7. Выразите ионными уравнениями реакции:



8. При растворении 0,01 моля уксусной кислоты CH_3COOH в воде 20 % всех растворенных молекул распалось на ионы. Сколько отдельных частиц растворенного вещества содержит раствор?
9. Уксусная кислота CH_3COOH диссоциирует на ионы H^+ и CH_3COO^- . В 1 л 0,01 М раствора уксусной кислоты содержится $6,26 \cdot 10^{21}$ ее молекул и ионов. Определите степень диссоциации уксусной кислоты в указанном растворе.

УШ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ И СОЛИ

Кислоты, основания и соли составляют самую распространенную группу неорганических соединений. Рассмотрим каждый класс названных соединений подробнее.

Кислоты

Точное определение кислот^I вытекает из теории электролитической диссоциации. Исходя из этого, кислотами называют электролиты, которые при диссоциации в водных растворах дают из положительно заряженных ионов только ионы водорода.

Таким образом, в молекулах всех кислот имеется водород, который дает кислоте характерный кислый вкус и окрашивает синий лакмус красным. Число атомов водорода в молекуле кислоты определяет основность кислоты. Различают одно- (HNO_3), двух- (H_2SO_4), трех- (H_3PO_4) и более основные кислоты. Кислоты, в молекулах которых имеется кислород, называются кислородсодержащими кислотами (например, HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2SO_3), а кислоты, в молекулах которых нет кислорода, — соответственно бескислородными (например, водные растворы H_2S , HCN , HCl , HI , HF).

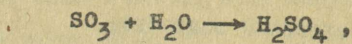
Кислоты можно получить:

1) при взаимодействии некоторых неметаллов с водородом после растворения продукта реакции в воде. Например, газовый

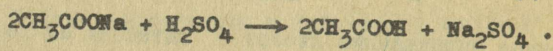
^I По обобщенной теории кислот и оснований каждое соединение, способное выделить протон, называют кислотой, а соединение, присоединяющее протон, — основанием.

HCl образуется при реакции Cl_2 и H_2 , соляную кислоту получают при растворении хлористого водорода в воде. Описанным методом можно получить кислоты без кислорода.

2) при взаимодействии кислотных окислов с водой, например,



3) при взаимодействии соли с кислотой, например,



Так можно получить летучие или труднорастворимые кислоты.

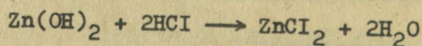
Основания

Основания — это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах дают из отрицательно заряженных ионов только гидроксильные ионы.

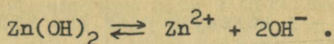
Наличие OH^- ионов в молекуле основания определяет общие свойства всех оснований. Под действием оснований лакмус окрашивается синим. Основания, диссоциирующие хорошо в воде, часто называются щелочами (например, $NaOH$, KOH , $Ca(OH)_2$).

При взаимодействии оснований с кислотами образуются соль и вода. Имеется группа оснований, которые взаимодействуют как с кислотами, так и с основаниями. Такие основания называются амфотерными. Типичные амфотерные основания — $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ и др.

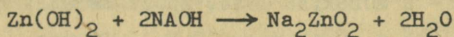
Например, в реакции



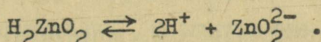
$Zn(OH)_2$ ведет себя как основание и диссоциирует с выделением OH^- ионов:



В реакции



Zn(OH)_2 проявляет кислотные свойства, и диссоциация происходит как у кислот:

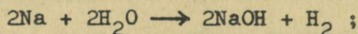


Основания можно получить

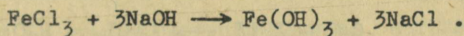
1) при взаимодействии оксидов металлов с водой



2) при взаимодействии металлов с водой



3) при взаимодействии солей с щелочами



Для практического применения этого метода один из продуктов реакции должен быть либо в газовом состоянии, либо трудно-растворимое или малодиссоциирующее вещество.

Соли

При взаимодействии основания с кислотой образуется вода и соединение, которое называется солью. Молекула соли состоит из ионов кислотного остатка и остатка основания. Так как многоосновные кислоты и многокислотные основания могут диссоциировать ступенчато, то молекулы соли могут содержать и ионы H^+ , и OH^- . В зависимости от состава соли могут быть разделены на 3 группы:

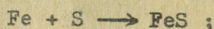
1) нормальные - в молекуле соли все атомы водорода замещены металлом, например, NaCO_3 , K_2SO_4 , Na_3PO_4 ;

2) кислые - в молекуле соли, кроме металла и кислотного остатка, имеется еще водород, например, NaHCO_3 , NaHSO_4 , CaHPO_4 ;

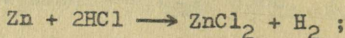
3) основные - в молекуле соли имеются, кроме металла и кислотного остатка, еще группы OH^- , например, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.

Соли можно получить

1) при взаимодействии металла с неметаллом



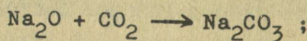
2) при взаимодействии металла с кислотой



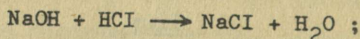
3) при взаимодействии основного окисла с кислотой



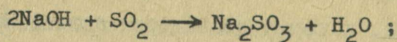
4) при взаимодействии основного и кислотного окислов



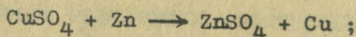
5) при взаимодействии основания с кислотой



6) при взаимодействии основания с кислотным окислом



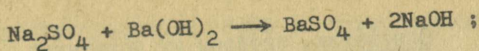
7) при взаимодействии металла с солью менее активного металла



8) при взаимодействии соли с кислотой



9) при взаимодействии соли с основанием



10) при взаимодействии соли с другой солью



Последние способы применяются для получения солей лишь тогда, когда один из продуктов реакции находится в газовом состоянии, либо является мало диссоциирующим или труднорастворимым соединением. Только тогда равновесие в реакции будет смещено в сторону образования продуктов реакции.

Экспериментальная часть

Кислоты, способы их получения

О п ы т 1. Окраска индикатора в кислотной среде.

К разбавленной в 3 различных пробирках кислоте добавить соответственно 1-2 капли раствора лакмуса, метилового оранжевого и фенолфталеина. Наблюдать за окраской раствора.

О п ы т 2. Взаимодействие кислотного оксида с водой.

При помощи стеклянной палочки взять немного ангидрида фосфорной кислоты и размешать в небольшом количестве воды. Исследовать реакцию полученного раствора при помощи синей лакмусовой бумаги. Написать уравнение реакции.

О п ы т 3. Реакция соли с кислотой.

Положить в пробирку небольшое количество ацетата натрия и прилить разбавленную серную кислоту. Доказать образование уксусной кислоты по запаху. В отверстие пробирки (не задевая стенок) положить кусочек влажной синей лакмусовой бумаги.

Следить за изменением окраски. Написать уравнение реакции.

Основания, способы их получения

Опыт 1. Цвет индикатора в щелочной среде.

Налить в 3 пробирки по 5 мл разбавленного раствора. Добавить соответственно 1-2 капли раствора лакмуса, фенолфталеина и метилового оранжа. Наблюдать за окраской раствора.

Опыт 2. Взаимодействие металла с водой.

В пробирке в 5 мл воды кипятить в течение 3-5 минут небольшое количество порошкового Mg. Затем исследовать раствор при помощи лакмусовой бумаги и фенолфталеина. Написать уравнение реакции.

Опыт 3. Взаимодействие воды и окислов металлов.

Взболтать в пробирке небольшое количество окисла магния с водой. Добавить несколько капель фенолфталеина. Какова реакция раствора? Написать уравнение реакции.

Опыт 4. Реакция соли с щелочью.

Прилить в пробирки с растворами $MgSO_4$, $MnSO_4$ и $CaCl_2$ раствора NaOH. Следить за образованием осадка и заметить окраску этих растворов. Написать уравнения реакций. Исследовать растворение полученных осадков в избытке раствора NaOH.

Опыт 5. Амфотерные гидроокиси.

Налить в 3 пробирки соответственно по 4-5 мл растворов $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и $CrCl_3$ и добавлять по каплям в каждую пробирку раствора NaOH до появления студенистого аморфного осадка. Затем вылить из каждой пробирки половину осадка в другую

и прилить к одной части осадка разбавленную соляную кислоту, а к другой в избытке раствора NaOH до полного растворения осадка. Написать уравнения реакций. Сравнить поведение полученных оснований с поведением оснований $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в предыдущем опыте.

Соли

О п ы т 1. Взаимодействие кислоты с основанием.

Добавить в 5 мл 2 раствора HCl в фарфоровой чашке столько 2 н. раствора NaOH , чтобы раствор был нейтральным. (цвет лакмусовой бумаги в этом растворе?) Затем осторожно выпарить раствор в чашке досуха. Кристаллы какого соединения образуются? Написать уравнение реакции.

О п ы т 2. Взаимодействие соли с кислотой.

Добавить к раствору BaCl_2 в пробирке, взятому в небольшом количестве, несколько мл разбавленной серной кислоты. Обратит внимание на выделение белого осадка. Написать уравнение реакции.

О п ы т 3. Взаимодействие металла с неметаллом.

Размешать немного железного порошка с серой и всыпать смесь в пробирку. Прикрепить пробирку наклонно к штативу. Нагреть смесь вначале осторожно, затем сильнее до начала реакции. Написать уравнение реакции.

О п ы т 4. Взаимодействие металла с солью другого металла.

К находящемуся в пробирке раствору сульфата меди добавить 2-3 кусочка гранулированного цинка, нагреть раствор до

кипения и мешать до исчезновения окраски. Обратит внимание на выделение металлической меди. Профильтровать раствор и концентрировать при выпаривании в фарфоровой чашке, охладить и наблюдать за выделением кристаллов $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Написать уравнение реакции.

О п ы т 5. Реакция окисла металла с кислотой.

Прилить к находящемуся в пробирке небольшому количеству окисла свинца ($\sim 0,5$ г) разбавленной соляной кислоты. Нагреть содержание пробирки до кипения и кипятить в течение нескольких минут. Отделить жидкость от нерастворимого осадка, сливая ее в другую пробирку. Наблюдать за выделением кристаллов хлорида свинца при охлаждении. Написать уравнение реакции.

О п ы т 6. Взаимодействие окисла неметалла с основанием. Образование нейтральной и кислотной солей.

Налить в пробирку несколько мл раствора $Ca(OH)_2$ и ввести в раствор CO_2 из аппарата Киппа. Обратит внимание на выделение белого осадка. Продолжать пропускание CO_2 через раствор до исчезновения осадка. Написать уравнение реакции.

О п ы т 7. Образование основной соли.

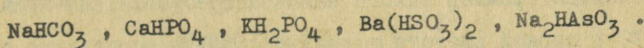
Добавить в пробирку с раствором сульфата меди раствора $NaOH$ в избытке. Наблюдать за почернением осадка, так как при разложении $Cu(OH)_2$ образуется CuO , имеющий черный цвет.

В другую пробирку к раствору сульфата меди прилить несколько мл раствора $NaOH$.

Нагреть раствор с осадком. Изменится ли окраска осадка? Вместо основания образуется теперь основной сульфат меди. Написать уравнение реакции.

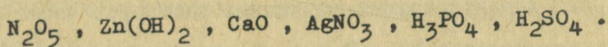
З а д а ч и

1. Выпишите кислотные остатки следующих кислых солей и укажите их валентность:

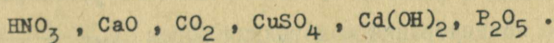


2. Составьте формулы кислых калиевых солей мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 ; основных алюминиевых солей одноосновной уксусной кислоты CH_3COOH ; основной цинковой соли угольной кислоты.

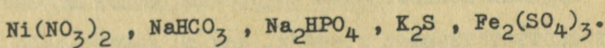
3. С какими из приводимых веществ будет реагировать соляная кислота? Составьте уравнения реакций.



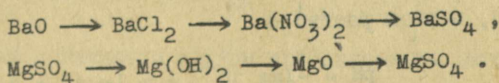
4. Какие из приводимых веществ будут реагировать с едким натром? Выразите соответствующие реакции уравнениями.



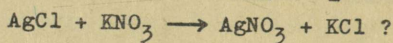
5. Составьте уравнения реакций между соответствующими кислотами и основаниями, приводящих к образованию следующих солей:



6. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



7. Можно ли осуществить в растворах следующие реакции:



8. Сколько граммов едкого натра потребуется для превращения 100 г сернокислой меди в гидрат окиси меди?
9. Сколько граммов едкого калия потребуется для превращения 70 г серной кислоты в кислую соль? в нормальную соль?
10. Какое количество цинка и 20 %-ной серной кислоты потребуется для получения 56 л водорода, приведенного к нормальным условиям?

IX КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

Для характеристики различных растворов часто приходится знать их кислотность. pH и есть одно из возможностей выражения кислотности растворов. Отрицательный логарифм концентрации H^+ ионов и есть pH рассматриваемого раствора. Для раствора, где концентрация водородных ионов $C_{\text{H}^+} = \frac{\Gamma\text{-ИОН}}{L}$, pH выражается следующим образом:

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+} .$$

Выражая концентрацию водородных ионов в растворе через 10 в соответствующей степени, для pH какого-либо раствора получают положительное число. Например, концентрацию 0,0001 N раствора соляной кислоты можно выразить числом 10^{-4} N; таким образом, в этом растворе

$$\text{pH} = -\log 10^{-4} = -(-4) = 4 .$$

pH растворов слабых кислот и оснований определяется только концентрацией H^+ ионов, образующихся при диссоциации. Для вычисления pH нужно, следовательно, знать степень диссоциации или константу диссоциации K . Например, pH 0,1 М раствора CH_3COOH легко вычислить по константе равновесия, считая $[CH_3COOH] = 0,1$ М, так как CH_3COOH диссоциирует слабо. Зная, что $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, можно написать

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{CH_3COOH} = \frac{[H^+]^2}{0,1}$$

и $[H^+]^2 = 1,8 \cdot 10^{-6}$,

откуда $pH = -\lg 1,8 \cdot 10^{-6} = 2,87$.

Отрицательный логарифм концентрации OH^- ионов в растворе называют соответственно pOH.

Вода как слабый электролит диссоциирует в довольно незначительной степени по уравнению $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Так как концентрация диссоциированной воды ничтожно мала, то равновесную концентрацию H_2O можно считать постоянной и написать

$$C_{H_2O} = \text{const} = \frac{1000}{18} = 55,6 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

и выписать константу равновесия диссоциации воды

$$K = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{55,6},$$

что обычно представляется в виде уравнения

$$K_w = 55,6 \cdot K = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}.$$

Полученное уравнение называется ионным произведением воды.

Численное значение K_w зависит от температуры; при 25°C $K_w = 10^{-14}$. Из вышеприведенного уравнения диссоциации воды следует, что в чистой воде $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$, и концентрацию H^+ ионов легко найти из ионного произведения воды:

$$C_{\text{H}^+} = K_w = 10^{-14} = 10^{-7} \frac{\Gamma\text{-ион}}{L}.$$

Таким образом, рН нейтрального раствора равен 7, рН = 7. Отсюда следует, что

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14; \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

Произведение концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ ионов остается неизменным, т.е. равным 10^{-14} как в растворах сильных кислот, так и оснований.

Растворы, в которых $\text{pH} < 7$, являются кислотными, поскольку $C_{\text{H}^+} > C_{\text{OH}^-}$, а растворы, в которых $\text{pH} > 7$ — щелочными, потому что $C_{\text{OH}^-} > C_{\text{H}^+}$. рН применяется для характеристики кислотности растворов в интервале рН от 0 до 14 единиц. В растворе 1 н кислоты $\text{pH} = 0$ и 1 н щелочи $\text{pH} = 14$. Кислотность более концентрированных растворов кислот и оснований через рН выражать не целесообразно.

Из описанного следует, что рН зависит только от концентрации H^+ или OH^- ионов, и от концентрации недиссоциированного основания или кислоты не зависит. В растворах слабых кислот и оснований C_{H^+} или C_{OH^-} значительно меньше концентрации недиссоциированной кислоты или недиссоциированного основания, следовательно, для определения рН раствора надо применять такие вещества, которые чувствительны лишь к ионам OH^- или H^+ , а недиссоциированные молекулы на них не влияют. Обычно для определения рН применяют такие соединения, окраска

которых зависит от C_{H^+} или C_{OH^-} , и они называются индикаторами. Индикаторы можно рассматривать как слабые кислоты или основания, окраска диссоциированных частиц которых отличается от окраски недиссоциированных молекул. Диссоциация индикатора зависит от pH раствора, таким образом, каждый индикатор изменяет свою окраску в каком-то интервале значений pH, и этот интервал значений pH, в пределах которого изменяется окраска индикатора, называется интервалом перехода окраски индикатора или просто областью перехода. Обычно область перехода охватывает две единицы pH. В следующей таблице даны интервалы перехода для наиболее распространенных индикаторов и приведены также соответствующие чистые окраски индикаторов на границах интервала перехода и вне их.

Индикатор	Интервал перехода	Окраска индикатора на границах перехода
Тропеолин	1,3 - 3,0	красная - желтая
Тимоловый синий	1,2 - 2,8	красная - желтая
Метиловый оранжевый	3,1 - 4,4	красная - желтая
Метиловый красный	4,2 - 6,3	красная - желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5,2 - 6,8	желтая - пурпурная
Бромтимоловый синий	6,0 - 7,6	желтая - синяя
Крезоловый красный	6,2 - 8,8	желтая - красная
Фенолфталеин	8,2 - 10,0	бесцветная - красная

Для определения pH исследуемого раствора сравнивают окраску, полученную с подходящим индикатором, с окраской стандартного раствора, приготовленного из буферного раствора

с известной величиной pH. Буферными называются растворы, способные сохранять свое значение pH при добавке некоторого количества кислоты или основания. Буферные растворы содержат обычно слабую кислоту или слабое основание и их соли, которые хорошо диссоциируются. Например, смесь растворов CH_3COOH - CH_3COONa является буферным раствором. Подходящий подбор количеств соли и кислоты позволяет готовить буферные растворы с желаемым значением pH.

Значение pH буферных растворов определяется отношением концентраций слабой кислоты (слабого основания) и ее соли в растворе. Например, для вычисления pH уже названного ацетатного буферного раствора исходят из выражения константы равновесия CH_3COOH :

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

Пренебрегая незначительной диссоциацией CH_3COOH , можем $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ считать равной с концентрацией CH_3COONa как сильного электролита. Обозначая $[\text{CH}_3\text{COONa}] = C_{\text{СОЛЬ}}$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{КИСЛ.}}$, для предыдущего уравнения получим следующий вид:

$$K = [\text{H}^+] \frac{C_{\text{СОЛЬ}}}{C_{\text{КИСЛОТА}}} \quad \text{или} \quad [\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{КИСЛОТА}}}{C_{\text{СОЛЬ}}}$$

и

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{C_{\text{КИСЛОТА}}}{C_{\text{СОЛЬ}}} .$$

В эквимолекулярном ацетатном буферном растворе ($C_{\text{СОЛЬ}} = C_{\text{КИСЛОТА}}$)

$$\text{pH} = \text{pK} = - \lg 1,8 \cdot 10^{-5} = 4,74 .$$

Свойство буферного раствора сохранять величину рН следует из запаса недиссоциированных молекул в слабой кислоте или слабом основании. Если в растворе связать ионы H^+ или OH^- , то они будут замещены новыми ионами H^+ или OH^- , образующимися при диссоциации соответствующих недиссоциированных молекул, и значение рН раствора останется практически неизменным. Если же все молекулы кислоты или основания полностью продиссоциированы, то буферный раствор, естественно, теряет свои буферные свойства. При добавке к буферному раствору ионов OH^- или H^+ они связываются с остатком слабой кислоты или слабого основания, и в таком случае значение рН также не изменится.

Экспериментальная часть

Для определения рН исследуемого раствора сначала при помощи лакмусовой бумаги определяют реакцию полученного раствора — кислая ли она или щелочная. Пусть будет исследуемый раствор кислым, т.е. синяя лакмусовая бумага окрасится в красный цвет. Теперь нальем в чистую пробирку около 1 мл исследуемого раствора и добавим 1–2 капли такого индикатора, интервал перехода которого находится в кислой среде. Выберем для этой цели из набора индикаторов бромкрезоловый пурпурный, интервал перехода которого 5,2–6,8. Предположим, что наш раствор дает с этим индикатором желтую окраску. Отсюда значение рН должно быть меньше 5,2, так как в противоположном случае окраска раствора после добавления индикатора должна бы быть переходной между желтой и красной (оранжевой). Следовательно, мы должны выбрать новый индикатор, интервал

перехода которого ниже 5,2. Из таблицы видно, что таким индикатором является метиловый красный (интервал перехода 4,2-6,3). Нальем снова в чистую пробирку I мл исследуемого раствора и добавим каплю метилового красного. Предположим, что раствор окрасился в чистый красный цвет. Из этого вытекает, что значение pH нашего раствора даже меньше 4,2. Значит, надо снова налить в пробирку I мл исследуемого раствора и добавить I-2 капли индикатора, интервал перехода которого меньше 4,2. Таким индикатором в наборе является метиловый оранжевый. Предположим, что исследуемый раствор после добавления метилового оранжевого окрасился в оранжевый цвет. Следовательно, мы определили, что значение pH исследуемого раствора больше 3,1 (если бы оно было меньше, то раствор окрасился бы красным) и меньше 4,2, т.е. pH находится в интервале 3,1-4,2, в котором метиловый оранжевый дает переходную окраску между красной и желтой. Для более точного определения значения pH исследуемого раствора приготовим из подходящего буферного раствора стандартные растворы со значениями pH между 3,1 и 4,2. Приготовим ряд стандартных растворов (каждого 10мл), так чтобы pH каждого соседнего раствора отличался на 0,2 единицы. Таким образом, значение pH в стандартных растворах будет 3,1; 3,3; 3,5 и т.д. Для этого выберем по рис. 2 подходящий буферный раствор, зависимость pH которого от соотношения составных компонентов буферной смеси находится в интересующей нас области, т.е. в интервале от 3,1 до 4,2. Видно, что подходящим буферным раствором, из которого можно приготовить стандартные растворы, является буферный раствор В. Для при-

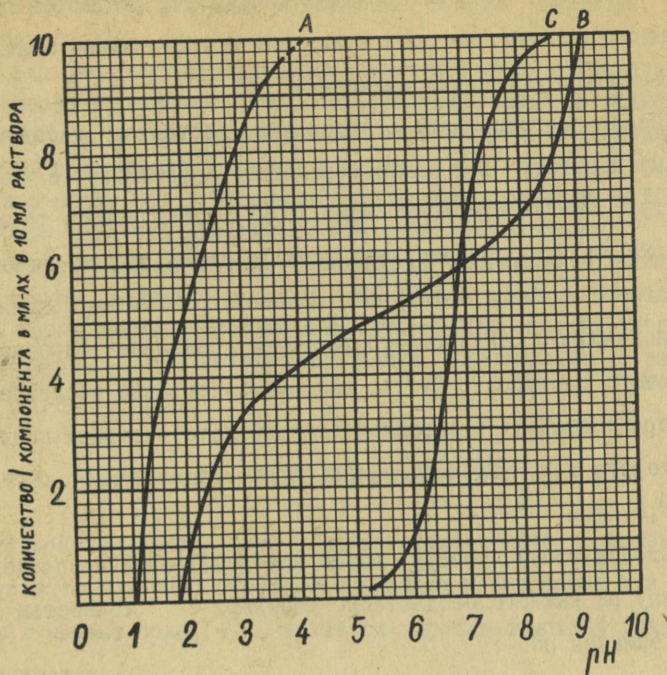


Рис. 2. Зависимость рН буферного раствора от его состава.

Раствор А: I компонент 0,1 н гликоколь и
 II компонент 0,1 н HCl.

Раствор В: I компонент 1/15 М
 II компонент 1/15 М KH_2PO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Раствор С: I компонент 1/14 М
 II компонент 1/15 М KH_2PO_4 .

готовления раствора В в качестве компонентов применяются растворы буры и щавелевой кислоты с определенной концентра-

цией. По рис. 2 находим объемные количества растворов буры и щавелевой кислоты, которые нужны для приготовления стандартных растворов с данными значениями рН.

После приготовления стандартных растворов добавим к каждому раствору 1-2 капли метилового оранжевого и нальем в пустую чистую пробирку тоже 10 мл исследуемого раствора (столько же было приготовлено каждого стандартного раствора) и добавим 1-2 капли метилового оранжевого. Затем сравним, с окраской какого стандартного раствора совпадает окраска исследуемого раствора. Пусть, например, окраска исследуемого раствора совпадает с окраской стандартного раствора, значение рН которого 3,8. Следовательно, и для исследуемого раствора $\text{pH} = 3,8$.

Следуя этому примеру, можно колориметрически определить величину рН каждого бесцветного раствора с точностью до $\pm 0,1$ единицы рН.

З а д а ч и

1. Определите рН 0,002 н. раствора азотной кислоты, считая диссоциацию полной.
2. Вычислите рН 0,01 н. раствора уксусной кислоты, степень диссоциации которой в этом растворе 4,2 %.
3. Определите рН раствора, содержащего в литре 0,1 г NaOH, считая диссоциацию последнего полной.
4. Чему равно рН раствора, в литре которого содержится 0,0051 г гидроксильных ионов?
5. Определите концентрацию водородных и гидроксильных ионов в растворе, рН которого 6,2.
6. Вычислите концентрацию ионов H^+ и рН для 0,5 М раствора HCl, ионизированного на 85 %.

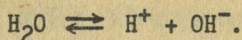
7. Сколько ионов водорода содержится в I мл раствора, рН которого 13?
8. Во сколько раз надо увеличить или уменьшить концентрацию водорода в растворе, чтобы рН его увеличился на единицу?
9. Как изменится рН чистой воды, если к литру ее прибавить 0,001 моля NaOH?
10. Какой объем 0,1 н. раствора щелочи надо прибавить к 10 мл 0,5 н. раствора кислоты, чтобы довести его рН до 7?
11. Дистиллированная вода, находящаяся в соприкосновении с воздухом, содержит в литре $1,35 \cdot 10^{-5}$ моля CO_2 . Вычислите рН воды, учитывая только I-ю ступень диссоциации угольной кислоты, для которой константа диссоциации равна $3 \cdot 10^{-7}$.

X ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

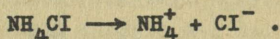
Гидролизом называется взаимодействие соли^I с водой, в результате которого образуется кислота и основание или основная и кислые соли, т.е. является противоположной реакции нейтрализации.

Гидролиз наблюдается лишь у тех солей, которые образовались при взаимодействии или слабой кислоты с сильным основанием, или слабого основания с сильной кислотой, или слабой кислоты со слабым основанием, так как в перечисленных случаях один из продуктов гидролиза является малодиссоциирующим соединением, что приводит к нарушению равенства концентраций H^+ и OH^- , образующихся при диссоциации воды. Диссоциация воды происходит в малой степени следующим образом:

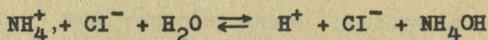
^I Кроме солей, гидролиз наблюдается и у других соединений, например, PCl_3 , SiCl_4 и т.д.



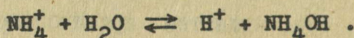
Растворяя в воде соль, например, NH_4Cl , которая образовалась при взаимодействии слабого основания NH_4OH с сильной кислотой HCl , в растворе образуются, кроме H^+ и OH^- ионов, находившихся в нем ранее, еще ионы NH_4^+ и Cl^- , потому что NH_4Cl как соль является сильным электролитом и диссоциирует полностью по уравнению



Из всех находящихся в растворе ионов взаимодействуют только ионы NH_4^+ и OH^- ввиду того, что продуктом этой реакции будет малодиссоциирующее соединение NH_4OH (см. главу "Электролитическая диссоциация"). Следовательно, протекает реакция



или



Из уравнения следует, что при гидролизе раствор становится кислым из-за образования несвязанных избыточных H^+ ионов.

Константа равновесия гидролиза зависит от константы диссоциации слабого электролита, образующегося при гидролизе и на основании последнего уравнения можно написать выражение для константы равновесия гидролиза $K_{\text{г}}$ в следующем виде

$$K_{\text{г}} = K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+] [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Умножая числитель и знаменатель на $[\text{OH}^-]$ и учитывая, что $[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_{\text{w}}$, получим

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_{\text{основ.}}}$$

Аналогично можно вывести выражение и для константы равновесия гидролиза K_{Γ} для соли, образовавшейся от сильного основания и слабой кислоты (например, CH_3COONa) :

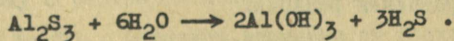
$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{кислота}}}$$

Если и кислота, и основание, из которых образовалась соль, слабые электролиты, то K_{Γ} выражается как

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{\text{основ.}} K_{\text{кислота}}}$$

Гидролиз является обратимой реакцией, так как константа диссоциации воды значительно меньше константы диссоциации слабого электролита, образующегося при гидролизе. Поэтому равновесие при гидролизе смещено сильно влево, и концентрации продуктов гидролиза в растворе незначительны.

Если продуктом гидролиза является труднорастворимое соединение или газ, то равновесие реакции гидролиза смещено в сторону образования продуктов гидролиза, и гидролиз проходит практически до конца. Например, гидролиз Al_2S_3 идет до конца по уравнению реакции

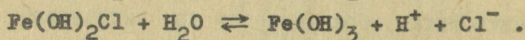
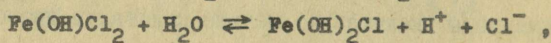
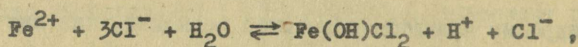


Степень гидролиза β называется отношение числа молей соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу молей соли в растворе. Степень гидролиза увеличивается при повышении тем-

пературы и при разбавлении раствора, поскольку в обоих случаях в растворе увеличивается концентрация ионов H^+ и OH^- как исходных веществ гидролиза.

Соли, образующиеся при взаимодействии сильной кислоты с сильным основанием, гидролизу не подвергаются, потому что возможными продуктами предполагаемой реакции гидролиза являются соединения, диссоциирующие хорошо, и концентрация ионов H^+ и OH^- не изменяется.

При наличии в молекуле соли, подвергающейся гидролизу, многовалентных катионов или анионов, гидролиз соответствующего соединения происходит ступенчато. Например, гидролиз $FeCl_3$ происходит следующим образом:



Экспериментальная часть

О п ы т I. Реакция растворов солей при гидролизе.

Определить при помощи лакмусовой бумаги реакцию растворов следующих солей: NH_4Cl , $AlCl_3$, Na_2CO_3 , $NaCl$ и $CuSO_4$. Объяснить влияние растворов солей на лакмус. Написать нужные ионные уравнения реакций.

О п ы т 2. Влияние температуры на гидролиз.

А. Смешать в пробирке 5 мл раствора $FeCl_3$ с равным количеством раствора CH_3COONa такой же концентрации. Нагреть жидкость до кипения. Обратит внимание на появление осадка

основного ацетата железа. Написать уравнение реакции для FeCl_3 и CH_3COONa с образованием ацетата железа (III) и уравнение гидролиза ацетата железа (III) с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

Б. Налить в пробирку 4–5 мл раствора CH_3COONa и добавить 2–3 капли фенолфталеина. Нагреть раствор до кипения. Обратить внимание на изменение окраски раствора при кипении и при охлаждении после кипения. Объяснить происшедшие явления. Написать уравнение реакции.

О п ы т 3. Влияние разбавления раствора на гидролиз.

Налить в пробирку I мл раствора SbCl_3 и разбавить водой. Наблюдать за появлением осадка основной соли. Написать уравнение реакции, учитывая, что реакция идет с образованием $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$, который теряет воду и превращается в SbOCl . Полученный раствор сохранить вместе с осадком для следующего опыта.

О п ы т 4. Обратимость гидролиза.

К раствору SbCl_3 , в котором имеется осадок SbOCl , прилить разбавленную соляную кислоту до растворения осадка, затем добавить снова воду. Объяснить происходящие явления.

О п ы т 5. Полный гидролиз.

А. В пробирку с раствором AlCl_3 прилить небольшое количество раствора Na_2CO_3 . Обратить внимание на появление белого аморфного осадка и на выделение пузырьков CO_2 . Нагреть пробирку. Профильтровать осадок и промыть его на фильтре горячей водой для удаления следов Na_2CO_3 . Как проверить чис-

тоту осадка? Убедиться, что полученный осадок не карбонат, а $Al(OH)_3$. Для этого разделить осадок на две части; к одной прибавить раствор HCl , а к другой - раствор $NaOH$. В обоих случаях наблюдается растворение осадка. Выделяется ли газ при растворении осадка в HCl ? Написать уравнения.

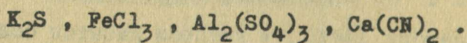
Б. К раствору $AlCl_3$ добавить раствора $(NH_4)_2S$. Затем проделать опыт аналогично А. Какой газ выделяется при гидролизе? Написать уравнения реакций.

О п ы т 6. Растворение Zn в продукте гидролиза.

Налить в пробирку 1-2 мл раствора $ZnCl_2$ и нагреть до кипения. Затем опустить в горячий раствор кусочек Zn , поверхность которого очищена наждачной бумагой. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции.

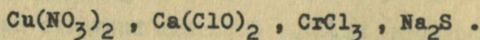
З а д а ч и

1. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза следующих солей:

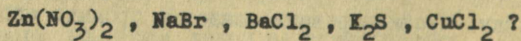


2. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза натриевых солей слабых кислот: азотистой (HNO_2) и сероводородной (H_2S).

3. Выразите ионными уравнениями гидролиз следующих солей:

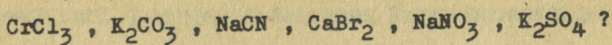


4. Какую реакцию должны иметь растворы солей



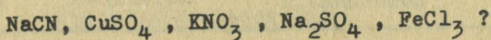
Ответы подтвердите соответствующими ионными уравнениями.

5. Какие из следующих солей будут подвергаться гидролизу:



Выразите их гидролиз ионными уравнениями и укажите реакцию их растворов.

6. Как будут действовать на лакмус растворы солей



Ответ подтвердите, составив ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.

7. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза уксуснокислого кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и хлорноватистокислого натрия NaClO . Которая из этих солей в большей степени подвергается гидролизу, если константа диссоциации CH_3COOH равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, а константа диссоциации HClO равна $4 \cdot 10^{-8}$?

8. Раствор NaH_2PO_4 имеет слабо кислую реакцию, а раствор Na_3PO_4 - сильно щелочную. Объясните эти факты и мотивируйте их соответствующими ионными уравнениями.

9. При сливании растворов CrCl_3 и Na_2S образуется осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Объясните его образование и выразите происходящую реакцию ионным уравнением.

XI АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Если расположить все металлы и водород, который во многих случаях ведет себя как металл, по их убывающей химической активности, то полученный ряд называют рядом активности металлов или рядом напряжения. Точное место данного металла

в ряду напряжения определено его нормальным потенциалом, т.е. потенциалом, который имеет этот металл в I н растворе своей соли. Важнейшие металлы распределены в нижеуказанной таблице по величине их нормальных потенциалов.

Металл/Me ⁿ⁺	Нормальный потенциал V	Металл/Me ⁿ⁺	Нормальный потенциал V
Li/Li ⁺	-3,02	Ni/Ni ²⁺	-0,23
K/K ⁺	-2,92	Sn/Sn ²⁺	-0,14
Ba/Ba ²⁺	-2,92	Pb/Pb ²⁺	-0,126
Ca/Ca ²⁺	-2,84	1/2 H ₂ /H ⁺	±0,000
Na/Na ⁺	-2,71	Sb/Sb ³⁺	+0,20
Mg/Mg ²⁺	-2,38	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Al/Al ³⁺	-1,66	Ag/Ag ⁺	+0,799
Zn/Zn ²⁺	-0,763	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Fe/Fe ²⁺	-0,441	Au/Au ³⁺	+1,42

Ряд напряжения металлов позволяет сделать несколько важных следствий:

1) чем отрицательнее нормальный потенциал данного металла, тем больше его химическая активность и тем сильнее его восстановительные свойства;

2) каждый металл, нормальный потенциал которого отрицательнее нормального потенциала других металлов (т.е. рассматриваемый металл находится левее других металлов в ряду напряжения), вытесняет эти металлы из растворов их солей;

3) все металлы, нормальные потенциалы которых отрицательнее нормального потенциала водорода, вытесняют водород из разбавленных растворов кислот. Те металлы, нормальные потенциалы которых более положительны, чем нормальный потенциал водорода, не вытесняют водорода из разбавленных кислот.

Экспериментальная часть

О п ы т 1. Взаимодействие металлов с соляной кислотой,

Налить в три пробирки около 5 мл разбавленной соляной кислоты и опустить в различные пробирки кусочки Mg - в первую, Zn - во вторую, Cu - в третью. Взаимодействуют ли все металлы с соляной кислотой? Объяснить эти явления и написать уравнения реакций.

О п ы т 2. Вытеснение ртути медью.

Очистить медную монету, опуская ее на некоторое время в разбавленный 1:1 раствор азотной кислоты в фарфоровой чашке. Обмыть монету водой и опустить ее на несколько минут в раствор $Mg(NO_3)_2$. Объяснить происходящее явление, и написать уравнение реакции.

О п ы т 3. Ряд напряжения металлов.

В 5 пробирок налить около 5 мл следующих растворов: в первую - $ZnCl_2$, во вторую - $FeCl_3$, в третью - $Cd(NO_3)_2$, в четвертую - $SnCl_2$ и в пятую - $CuSO_4$. Опустить в каждую пробирку на 5-10 минут кусочки металлического Zn. Что случится с поверхностью Zn? Повторить опыт, заменяя Zn кусочками Fe и Cu. Из каких растворов вытесняют Fe и Cu металлы? Результаты опытов внести в таблицу.

металл \ соль	ZnCl ₂	FeCl ₃	Cd(NO ₃) ₂	SnCl ₂	CuCO ₄
Zn Zn	-				
Fe		-			
Cu					-

Расположить исследованные металлы в ряд по их активности. Написать уравнения реакций.

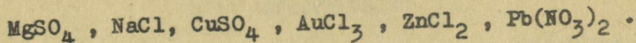
О п ы т 4. Коррозия металлов.

А. К одной скрепке прикрепить тонкий кусочек металлического Zn, к другой – такой же кусочек Sn. В две пробирки налить по 5–6 мл воды и добавить несколько капель разбавленной H₂SO₄ и раствора красной кровяной соли K₃[Fe(CN)₆]. Красная кровяная соль является чувствительным реактивом для ионов Fe²⁺, образуя с последними соединение синей окраски. Обе скрепки опустить в приготовленные растворы и дать отстояться 5–10 минут. Наблюдать за изменениями в пробирках. Объяснить происходящие явления и написать уравнения реакций.

Б. Выбрать два кусочка Zn с возможно одинаковыми поверхностями. Один из них опустить на 3–4 минуты в пробирку с раствором CuSO₄, затем вылить раствор из пробирки и обмыть кусочки Zn осторожно несколько раз водой. Налить в две пробирки раствора разбавленной соляной кислоты и опустить в одну обыкновенный и в другую покрытый медью кусочек Zn. Сравнить интенсивность взаимодействия кусочков Zn с соляной кислотой. Объяснить происходящие явления.

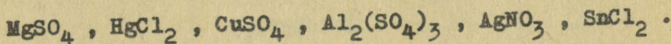
З а д а ч и

I. Никелевые пластинки опущены в растворы

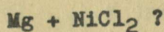
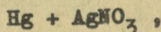
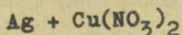
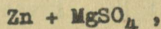


С какими солями никель будет реагировать? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. В шесть пробирок налиты растворы



3. Какие из следующих попарно взятых веществ будут взаимодействовать друг с другом



Выразите происходящие реакции молекулярными и ионными уравнениями.

4. Железная пластинка была погружена в раствор медного купороса. Когда пластинка покрылась слоем меди, ее вынули из раствора, обмыли, высушили и взвесили. Вес ее увеличился на 2 г. Сколько граммов меди выделилось на пластинке?

5. В раствор сулемы HgCl_2 опущена медная пластинка весом 50 г. По окончании реакции пластинку вынули из раствора, обмыли, высушили и взвесили. Вес ее оказался равным 52,74 г. Сколько граммов HgCl_2 было в растворе?

6. Составьте два элемента, в одном из которых медь являлась бы катодом, а в другом — анодом. Напишите уравне-

ния реакций, происходящих при работе этих элементов, и укажите приблизительные величины их электродвижущих сил.

Литература

1. Балезин С.А., Разумовский Г.С., Филько Л.И., Практикум по неорганической химии, изд. Советская наука, М., 1955.
2. Герчук М.П., Руководство к практическим занятиям по неорганической химии, изд. центрсоюза, М., 1962.
3. Корниенко М.А., Руководство к практическим занятиям по общей химии, изд. Харьковского ун-та, 1958.
4. Немкова О.Г., Бурова Е.И. и др., Руководство к практическим занятиям по неорганической химии, изд. МГУ, 1959.
5. Семишин В.И., Практикум по общей химии, Госхимиздат, М., 1954.
6. Толмачева Г.А., Иванова М.В., Дурдин Я.В., Вдовенко В.М., Руководство к лабораторным работам по неорганической химии, изд. Ленингр. ун-та, 1953.
7. Хомяков К.Г., Хомченко Г.П., Холлер В.А., Стечкина И.Н., Кузьмин И.И., Практикум по общей химии, М., 1965.

Зависимость плотности некоторых кислот
от их концентрации

%ная концентрация раствора	Плотность		
	Серная кислота	Соляная кислота	Азотная кислота
I	2	3	4
I	I,005	I,003	I,004
2	I,012	I,008	I,009
3	I,018	-	I,015
4	I,025	I,018	I,020
5	I,032	-	I,026
6	I,038	I,028	I,031
7	I,045		I,037
8	I,052	I,038	I,043
9	I,059		I,049
10	I,066	I,047	I,054
11	I,073		I,060
12	I,080	I,057	I,066
13	I,087		I,072
14	I,095	I,068	I,078
15	I,102		I,084
16	I,109	I,078	I,090
17	I,117		I,096
18	I,124	I,088	I,103
19	I,132		I,109
20	I,139	I,098	I,115
22	I,155	I,108	I,128
24	I,170	I,119	I,140
26	I,186	I,129	I,153
28	I,202	I,139	I,167
30	I,219	I,149	I,180
32	I,235	I,159	I,193
34	I,252	I,169	I,207

I	2	3	4
36	I,268	I,179	I,221
38	I,286	I,189	I,234
40	I,303	I,198	I,246
42	I,321	-	I,259
44	I,338	-	I,272
46	I,357	-	I,285
48	I,376	-	I,298
50	I,395	-	I,310
52	I,415	-	I,322
54	I,435	-	I,334
56	I,456	-	I,345
58	I,477	-	I,356
60	I,498	-	I,367
62	I,520	-	I,377
64	I,542	-	I,387
66	I,565	-	I,396
68	I,587	-	I,405
70	I,611	-	I,413
72	I,634	-	I,422
74	I,657	-	I,430
76	I,681	-	I,438
78	I,704	-	I,445
80	I,727	-	I,452
82	I,749	-	I,459
84	I,769	-	I,466
86	I,787	-	I,472
88	I,802	-	I,477
90	I,814	-	I,483
92	I,824	-	I,487
94	I,8312	-	I,491
96	I,8355	-	I,495
98	I,8365	-	I,501
100	I,8303	-	I,513

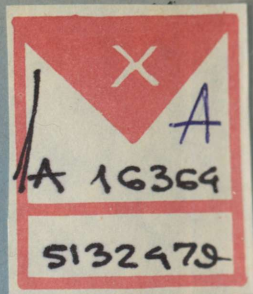
Зависимость давления водяного пара
от температуры

$t^{\circ} \text{C}$	h (тор)	$t^{\circ} \text{C}$	h (тор)
10	9,21	18	15,48
11	9,84	19	16,48
12	10,52	20	17,54
13	11,23	21	18,65
14	11,99	22	19,83
15	12,79	23	21,07
16	13,63	24	22,38
17	14,53	25	23,76

О г л а в л е н и е

	Стр.
Предисловие	I
I Правила работы в лаборатории и меры предосторожности	4
II Химический эквивалент и его определение	7
III Определение молекулярной массы газообразных веществ	12
IV Скорость химических реакций. Химическое равновесие..	17
V Растворы	26
VI Окислительно-восстановительные реакции	37
VII Электролитическая диссоциация	48
VIII Кислоты, основания и соли	55
IX Колориметрическое определение рН	64
X Гидролиз солей	73
XI Активность металлов	79
Литература	84
Приложение I	85
Приложение 2	87

Цена 15 коп.



TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00513247 9