

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АГРОНОМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ХИМИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ

Методические указания
по выполнению лабораторных и самостоятельных работ

Новосибирск 2016

УДК 546(075)
ББК 24.1

Кафедра химии

Составители:

Н.А. Кусакина, канд. биол. наук, доцент,

Ю.И. Коваль, канд. биол. наук, доцент,

Рецензент:

зав. каф. химии НГАУ, д-р биол. наук, проф. *Т.И. Бокова*

Химия неорганическая и аналитическая: методические указания по выполнению лабораторных и самостоятельных работ / Новосиб. гос. аграр. ун-т; сост.: Н.А. Кусакина, Ю.И. Коваль. – Новосибирск, 2016. – 152 с.

Методические указания содержат задания для выполнения лабораторных работ, индивидуальных самостоятельных заданий студентов по основным темам дисциплины «Химия неорганическая и аналитическая»

Предназначены для студентов 1-го курса агрономического факультета очной форм обучения по направлениям подготовки:

35.03.03 *Агрохимия и агропочвоведение*,

35.03.04 *Агрономия*

Утверждены и рекомендованы к изданию учебно-методическим советом агрономического факультета (протокол № 1 от 29.01.2016 г.).

©Новосибирский государственный аграрный университет, 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящие методические указания составлены в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов и рабочими программами по неорганической и аналитической химии для студентов очной формы обучения по направлениям подготовки:

35.03.03 *Агрохимия и агропочвоведение*,

35.03.04 Агрономия

Методические указания предназначены для проведения лабораторных занятий и самостоятельной работы студентов по основным разделам дисциплины «Химия неорганическая и аналитическая».

В приложении приведены основные физические и химические величины, а также перечень химических понятий, необходимых для изучения неорганической и аналитической химии. Представлен список рекомендуемой вспомогательной литературы.

Авторы методических указаний желают студентам понять необходимость изучения основных понятий и законов химии, а также использовать полученные знания в будущей практической деятельности.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение курса «Химия неорганическая и аналитическая» складывается из лекций, лабораторных занятий и самостоятельной работы студентов, успех которой определяется умением внимательно слушать и конспектировать лекции и объяснения преподавателя, а также пользоваться справочниками и научной литературой.

На лабораторных занятиях студенты углубляют теоретические знания и овладевают навыками и техникой химического эксперимента. Без умения экспериментировать даже при совершенном овладении теорией не может быть полноценного специалиста сельского хозяйства. Это умение не является природным даром, а вырабатывается практикой.

Краткие указания к проведению лабораторных работ

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, внимательно изучите предложенный материал.

Работайте аккуратно, спокойно, чтобы получить хорошие результаты и выработать навыки, необходимые для проведения любой экспериментальной работы.

По окончании работы вымойте посуду, поставьте ее на место, приведите рабочее место в порядок.

Отчет составляется по следующему плану:

1. Цель работы.
2. Краткое изложение материала соответственно поставленной цели.
3. Порядок работы, краткое изложение хода работы.
4. При необходимости составление таблиц и выполнение графиков на миллиметровой бумаге.
5. Выводы, в которых формулируются итоги проделанной работы.
6. После приводятся контрольные вопросы с четкими ответами, уравнениями соответствующих реакций.

Техника безопасности при проведении лабораторных работ

1. Во время работы в химической лаборатории соблюдайте тишину, порядок, чистоту, рационально стройте свою работу, ведите ее точно, аккуратно, быстро, но без спешки.
2. Не приступайте к работе без разрешения преподавателя.
3. Запрещается работать в лаборатории одному.
4. Содержите рабочий стол и стол вытяжного шкафа в чистоте, не загромождайте рабочее место.
5. Экономьте электричество, воду, реактивы.
6. Работайте в химической лаборатории в халате.
7. Аккуратно и осторожно обращайтесь с химической посудой, реактивами и приборами. Во избежание несчастных случаев из-за возможности выброса реакционной смеси не заглядывайте в пробирку или колбу сверху.
8. Не работайте с грязной посудой, не оставляйте ее немой.
9. Перед началом работы производите предварительный осмотр прибора. Не оставляйте действующий прибор без присмотра.
10. При работе следите, чтобы прибор всегда имел свободное сообщение с атмосферой.
11. Не разрешается выносить из лаборатории приборы, посуду и реактивы.
12. Работу с ядовитыми веществами проводите только в вытяжном шкафу.
13. Соблюдайте меры предосторожности при работе с взрывоопасными и легко воспламеняющимися веществами.
14. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей, огнеопасных жидкостей и т.д. Сливайте эти вещества в специальные склянки, помещенные в вытяжной шкаф. Не бросайте в раковину бумагу, песок и другие твердые вещества.
15. Не оставляйте никаких веществ в посуде без этикеток.
16. Не ставьте склянки с кислотами и щелочами на рабочий стол без подставок.
17. Не путайте пробки от склянок, содержащих разные реактивы, во избежание их загрязнения.
18. Запрещается принимать пищу в лаборатории.

19. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли приборы, вода, электричество.

Краткие указания для подготовки к семинарским занятиям

1. Ознакомьтесь с вопросами, предложенными для обсуждения на семинаре.
2. Изучите соответствующие разделы лекционного курса.
3. Составьте план ответа на вопросы.
4. Дополните материал информацией из рекомендуемых литературных или электронных источников.
5. Подготовьте необходимый для ответа раздаточный материал или презентацию в формате MO Power Point.

Раздел 1. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 1. Классификация химических веществ

Все вещества делятся на *простые* (элементарные) и *сложные*. Простые вещества состоят из одного элемента, в состав сложных входит два или более элементов. Простые вещества, в свою очередь, разделяются на металлы и неметаллы.

Металлы отличаются характерным «металлическим» блеском, ковкостью, тягучестью, могут прокатываться в листы или вытягиваться в проволоку, обладают хорошей теплопроводностью и электрической проводимостью. При комнатной температуре все металлы (кроме ртути) находятся в твердом состоянии.

Неметаллы не обладают характерным для металлов блеском, хрупки, очень плохо проводят тепло и электричество. Некоторые из них при обычных условиях газообразны.

Сложные вещества делят на органические, неорганические и элементоорганические.

Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные, или бинарные и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т.п.), либо по химическим свойствам, т.е. по функциональным признакам (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т.д.), которые эти вещества осуществляют в химических реакциях.

Из бинарных соединений наиболее известны *оксиды*. Среди многоэлементных соединений важную группу составляют *гидроксиды* – вещества, содержащие гидроксогруппы -ОН. Некоторые из них (основные гидроксиды) проявляют свойства оснований – NaOH, Ba(OH)₂ и т.п.; другие (кислотные гидроксиды) проявляют свойства кислот – HNO₃, H₃PO₄ и другие; амфотерные гидроксиды способны в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства – Zn(OH)₂, Al(OH)₃ и т.п.

К важнейшим классам неорганических многоэлементных соединений, выделяемым по функциональным признакам, относятся *кислоты, основания и соли*. Таким образом, каждый класс объединяет вещества, сходные по составу и по свойствам (прилож.2, 3).

Тема 2. Основные классы неорганических веществ

Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых кислород в степени окисления -2.

Общая формула оксидов: $\text{Э}_m\text{O}_n$, где: Э-элемент, m и n-количество атомов данного элемента и кислорода. В оксидах кислород присоединяется только к атомам других элементов (Na-O-Na , Mg=O , O=C=O , O=Al-O-Al=O и др.)

За небольшим исключением (He, Ne и Ar), большинство известных химических элементов образуют соединения с кислородом, т.е. образуют оксиды, которые в обычных условиях бывают в твердом, реже – жидком и газообразном состояниях.

Классификация и номенклатура оксидов

По химическим свойствам все оксиды подразделяются на солеобразующие и несолеобразующие.

Несолеобразующие оксиды, как видно из их названия, не способны взаимодействовать с кислотами или основаниями с образованием солей. К ним относятся N_2O , NO, SiO, CO и некоторые другие оксиды.

Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

Основными называют оксиды, взаимодействующие с кислотами (или с кислотными оксидами) с образованием солей. Основными могут быть оксиды только типичных металлов: Na_2O , K_2O , CaO, SrO и др. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, основные оксиды образуют основания.

Кислотными называют оксиды, взаимодействующие с основаниями (или с основными оксидами) с образованием солей. Присоединяя (непосредственно или косвенно) воду, кислотные оксиды образуют кислоты. Кислотные оксиды образуют неметаллы: SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , N_2O_5 , CO_2 , а также некоторые металлы находящиеся в высокой степени окисления (+5 и выше), например, CrO_3 , Mn_2O_7 . Оксид кремния (IV) SiO_2 – тоже кислотный оксид, хотя он не взаимодействует с водой, ему соответствует кремниевая кислота H_2SiO_2 , которую можно получить из SiO_2 косвенным путем. Один из способов получения кислотных оксидов – отнятие воды от соответствующих кислот, поэтому кислотные оксиды иногда называют ангидридами кислот.

Амфотерными называются оксиды, образующие соли при взаимодействии как с кислотами (кислотными оксидами), так и с основаниями (основными оксидами). Амфотерными, в большинстве своем, являются оксиды металлов со степенями окисления +3, +4, значительно реже со степенью окисления +2. Амфотерные оксиды сочетают в себе свойства и основных и кислотных оксидов, а соответствующие им гидроксиды также являются амфотерными. Следует отметить, что все амфотерные оксиды в воде практически нерастворимы, поэтому их можно получить только косвенным путем. Наиболее известными амфотерными оксидами являются: ZnO, BeO, SnO, PbO, Al₂O₃, Cr₂O₃ и др.

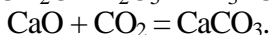
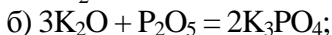
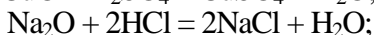
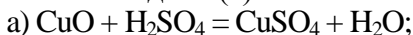
Среди соединений элементов с кислородом существуют вещества, которые к оксидам можно отнести только по составу, а по строению и свойствам к солям. К таким веществам относятся пероксиды металлов, в которых степень окисления кислорода равна -1, в отличие от оксидов, в пероксидах атомы кислорода непосредственно соединяются друг с другом.

По своей природе пероксиды представляют собой соли очень слабой кислоты – пероксида (перекиси) водорода H₂O₂.

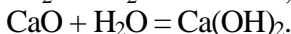
Химические свойства и способы получения оксидов

Деление солеобразующих оксидов на основные, кислотные и амфотерные обусловлено различием в их *химических свойствах*.

1. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами (а) и кислотными оксидами (б):

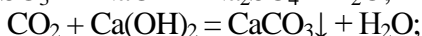
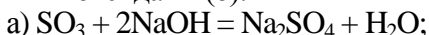


2. Основные оксиды, образованные щелочными и щелочно-земельными металлами, при взаимодействии с водой образуют растворимые основания – щелочи:



Взаимодействие сопровождается выделением большого количества тепла.

3. Кислотные оксиды взаимодействуют с основаниями (а) и основными оксидами (б):

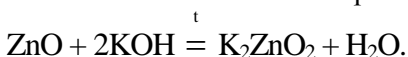
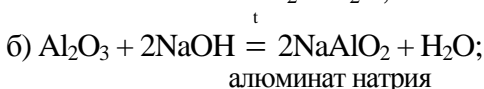
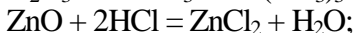
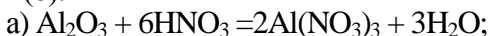




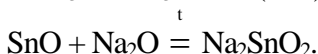
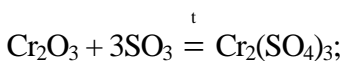
4. Все кислотные оксиды, кроме оксида кремния (IV) SiO_2 взаимодействуют с водой с образованием кислот:



5. Амфотерные оксиды, сочетая в себе свойства основных и кислотных оксидов, взаимодействуют и с кислотами (а) и со щелочами (б):

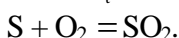
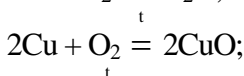
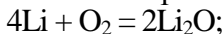


6. Амфотерные оксиды при нагревании могут взаимодействовать с кислотными и основными оксидами с образованием солей:

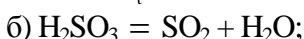
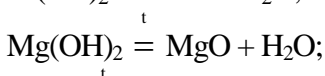
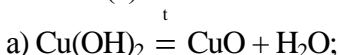


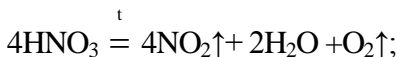
Основных *способов получения* оксидов несколько.

1. Окисление простого вещества кислородом:

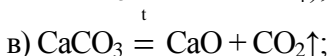


2. Разложение оснований (а), кислородсодержащих кислот (б) и их солей (в):

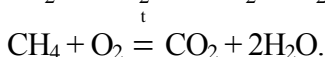
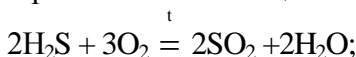




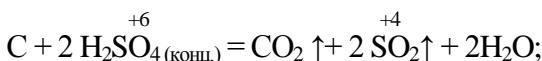
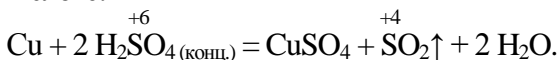
(некоторые кислоты разлагаются даже при низких температурах:



3. Горение сложных веществ:



4. Взаимодействие кислот, обладающих окислительными свойствами, с металлами и неметаллами. Например, концентрированная серная кислота при действии восстановителей образует оксиды, в которых сера проявляет более низкую степень окисления, чем в кислоте:



Основания

Общая формула оснований – $\text{Me}(\text{OH})_n$. При графическом изображении формул оснований следует помнить, что атом кислорода одной валентной связью соединен с атомом водорода, а другой – с атомом металла (или группой атомов NH_4).

Классификация и номенклатура оснований

По агрегатному состоянию все основания представляют собой твердые вещества различного цвета: основания, образованные щелочными и щелочноземельными металлами – белые; гидроксиды многих d – металлов окрашены ($\text{Cu}(\text{OH})_2$ – голубой, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – бурый, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – зеленый).

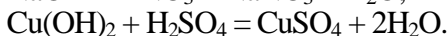
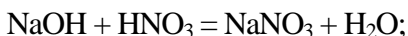
По растворимости в воде все основания делятся на растворимые и нерастворимые. К растворимым в воде основаниям относятся гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, их называют щелочами и гидроксид аммония (NH_4OH). Среди щело-

чей хуже других растворяются в воде LiOH и Ca(OH)_2 . Гидроксиды остальных металлов практически нерастворимы в воде: Cu(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Mg(OH)_2 и др.

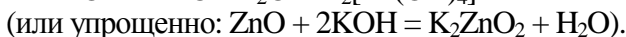
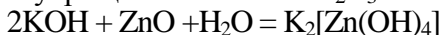
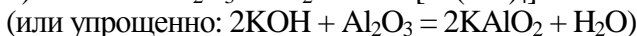
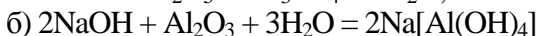
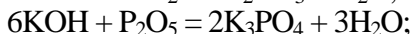
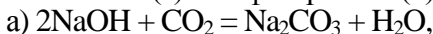
Названия оснований, согласно международной номенклатуре составляются из слова «гидроксид» и названия металла в родительном падеже. Например: NaOH – гидроксид натрия; Ba(OH)_2 – гидроксид бария; Ca(OH)_2 – гидроксид кальция. Если металл имеет переменную валентность, он может образовывать несколько оснований. В названии каждого из них указывается римскими цифрами в скобках валентность металла. Например: Fe(OH)_2 – гидроксид железа (II); Fe(OH)_3 – гидроксид железа (III).

Химические свойства и способы получения оснований

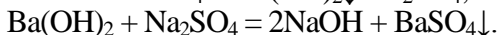
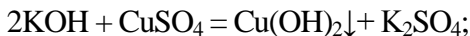
1. Общим свойством растворимых и нерастворимых оснований является их способность взаимодействовать с кислотами с образованием соответствующей соли и воды → реакция нейтрализации:



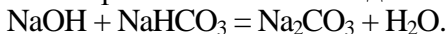
2. Растворимые в воде основания – щелочи взаимодействуют с кислотными (а) и амфотерными (б) оксидами:



3. Растворы щелочей вступают в обменные реакции с растворами солей при условии, что одним из продуктов реакции будет являться либо нерастворимое основание, либо нерастворимая соль:

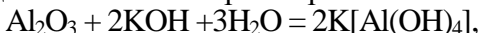


4. Растворы щелочей взаимодействуют с кислыми солями с образованием нормальных солей и воды:

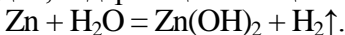


5. Растворы щелочей растворяют металлы, оксиды и гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства. Металлы, образующие амфотерные соединения (Al, Zn, Be и др.), являются активными металлами, но с водой не реагируют, т.к. при обычных

условиях на их поверхности образуется тонкая пленка оксида данного металла, предохраняющая его от взаимодействия, однако, в растворе щелочи эта пленка растворяется:



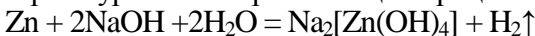
Металл, освобожденный от защитной пленки, взаимодействует с водой, содержащейся в щелочном растворе:



Образующийся при этом амфотерный гидроксид растворяется в щелочи:

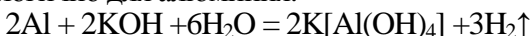


Суммарное уравнение протекающих процессов:



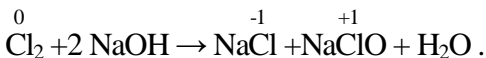
(или упрощенно: $\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\uparrow$).

Аналогично для алюминия:

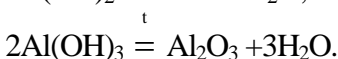
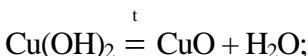


(или упрощенно: $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KAlO}_2 + 3\text{H}_2\uparrow$).

6. В растворах щелочей некоторые неметаллы диспропорционируют, т.е. проявляют и окислительные и восстановительные свойства:



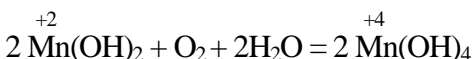
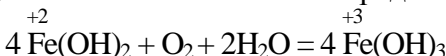
7. Нерастворимые основания подвергаются термической дегидратации:



Гидроксиды некоторых металлов разлагаются при обычной температуре:

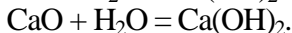
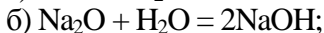
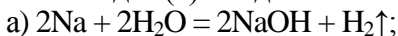


8. Гидроксиды, в которых d-металлы имеют низкие степени окисления, способны окисляться кислородом воздуха:



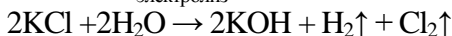
Основных *способов получения* оснований несколько.

1. Растворимые в воде основания, т.е. щелочи, получают при взаимодействии щелочных или щелочноземельных металлов (а) или их оксидов (б) с водой:

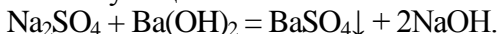


2. Щелочи можно получить электролизом растворов солей, образованных щелочными или щелочноземельными металлами и бескислородными кислотами:

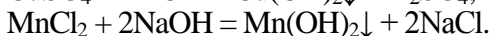
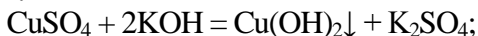
электролиз



3. Действием щелочи на растворимую соль можно получить новую соль и новую щелочь:



4. Нерастворимые в воде основания получают, проводя обменные реакции между растворами соответствующих солей и щелочами:



Кислоты

Классификация и номенклатура кислот

Общая формула кислот: H_xAc , где Ac – кислотный остаток (от английского слова «acid»- кислота); x – число атомов водорода, равное валентности кислотного остатка и определяющее основность кислоты.

Например: HNO_3 – одноосновная кислота,

H_2SO_4 – двухосновная кислота,

H_3PO_4 – трехосновная кислота.

По агрегатному состоянию большинство кислот являются жидкостями (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и др.). Некоторые кислоты представляют собой растворы газов в воде (HCl , H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 и др.). Кислоты H_3PO_4 (ортофосфорная), H_3BO_3 (борная), HIO_4 (йодная) – твердые вещества.

По растворимости в воде почти все кислоты относятся к хорошо растворимым веществам, которые смешиваются с водой в

любых соотношениях (не растворима в воде кремниевая кислота H_2SiO_3).

Молекулы кислот, которые являются гидратами кислотных оксидов, содержат атомы кислорода и поэтому относятся к типу кислородсодержащих кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CO_3 и др.). Они называются также оксокислотами. Кислоты, которые не являются гидратами кислотных оксидов и не содержат в своем составе атомов кислорода, относятся к бескислородным кислотам. Они представляют собой водные растворы газообразных водородных соединений некоторых неметаллов, например: HCl , H_2S и др.

Названия *бескислородных кислот* составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например CN^- – циан) суффикс «о» и окончание «водород»: HCl – хлороводород, H_2Se – селеноводород, H_2S – сероводород, HCN – циановодород. Водные растворы этих кислот называют соответственно хлороводородная, селеноводородная, сероводородная и циановодородная кислота. Для некоторых бескислородных кислот широко используются тривиальные названия: HF – плавиковая; HCN – синильная; HCl – соляная.

Названия кислотных остатков всех бескислородных кислот имеют одинаковые окончания «-ид».

Названия *кислородсодержащих кислот* также образуются от русского названия соответствующего элемента с суффиксом «н», «ов» и редко «ев» и окончанием – ая, если кислотообразующий элемент находится в максимальной степени окисления, соответствующей номеру группы, с добавлением слова «кислота». Например:

HNO_3 – азотная кислота;

H_2CrO_4 – хромовая кислота;

H_2SO_4 – серная кислота;

H_2MoO_4 – молибденовая кислота;

H_2CO_3 – угольная кислота;

H_2SiO_2 – кремниевая кислота.

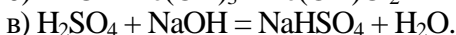
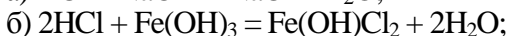
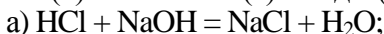
Названия *кислотных остатков* образуются обычно из латинских названий кислотообразующих элементов с добавлением окончаний «-ат» (для кислотных остатков с большей валентностью элемента) или «-ит» (с меньшей валентностью). При образовании одним элементом более двух кислородсодержащих кислот названия их кислотных остатков включают префиксы «пер-» (для

кислотных остатков с наибольшей валентностью элемента и «гипо-» (с наименьшей валентностью).

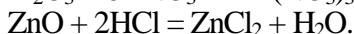
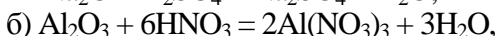
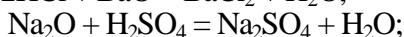
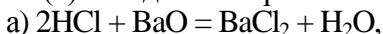
Химические свойства и способы получения кислот

Наличие в водных растворах кислот ионов водорода H^+ (точнее ионов гидроксония H_3O^+) обуславливает общие для всех кислот свойства.

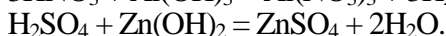
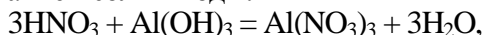
1. Кислоты взаимодействуют с любыми основаниями (растворимыми и нерастворимыми) с образованием соли средней (а), основной (б) или кислой (в) и воды (реакция нейтрализации):



2. Кислоты вступают в реакцию с основными (а) и амфотерными (б) оксидами с образованием соли и воды:

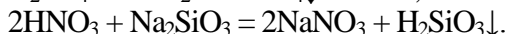
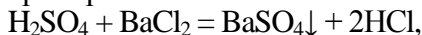


3. Кислоты взаимодействуют с амфотерными гидроксидами с образованием соли и воды:



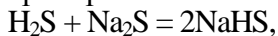
4. Кислоты взаимодействуют с нормальными и основными солями. При взаимодействии кислот с нормальной солью, образованной другой кислотой, образуется новая соль и новая кислота. Реакция происходит только в том случае, если в результате получается нерастворимая соль или если образующаяся кислота более слабая, чем кислота, вступающая в реакцию.

Например:



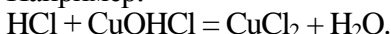
При взаимодействии многоосновной кислоты с нормальной солью, образованной этой же кислотой, образуется только один продукт – кислая соль.

Например:



При взаимодействии кислоты с основной солью этой же кислоты образуется нормальная соль и вода.

Например:



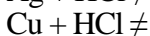
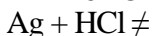
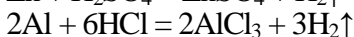
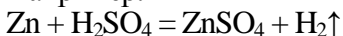
При взаимодействии кислоты с основной солью другой кислоты образуются две нормальные соли и вода.

Например:



6. Кислоты взаимодействуют с металлами, в результате чего образуется соль и выделяется водород. Чтобы определить, вступает ли данный металл в реакцию с кислотой, нужно знать активность металла. Вступающий в реакцию металл должен быть активнее водорода, только в этом случае он вытеснит его из кислоты. Активность металла определяется его положением в электрохимическом ряду напряжений металлов: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, **H₂**, Cu, Hg, Ag, Pt, Au. Все металлы, стоящие после водорода, имеют малую активность и ионы водорода из кислот не восстанавливают.

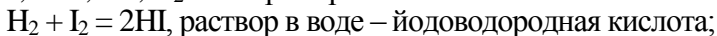
Например:



Все сказанное выше не относится к кислотам, в которых анионы обладают более сильными окислительными свойствами, чем ионы водорода. К таким кислотам относятся: концентрированная серная кислота H_2SO_4 , концентрированная и разбавленная азотная кислота HNO_3 . При взаимодействии их с металлами водород не выделяется.

Способов *получения кислот* несколько.

1. Бескислородные кислоты можно получить синтезом из соответствующих простых веществ-неметаллов и водорода и последующим растворением образующихся газообразных водородных соединений в воде. Таким способом можно получить кислоты HCl, HI, HBr, HF, H_2S . Например:



2. Бескислородные кислоты также можно получить взаимодействием солей бескислородных кислот с более сильными кислотами.

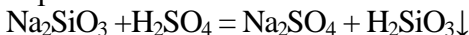
Например:

$\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$, раствор H_2S в воде – сероводородная кислота.

3. Кислородсодержащие кислоты получают взаимодействием кислотных оксидов (кроме SiO_2) с водой:



4. Если кислотные оксиды нерастворимы в воде, то соответствующие им кислоты получают косвенным путем: действием другой кислоты (чаще всего серной) на соответствующую соль. Например:



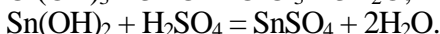
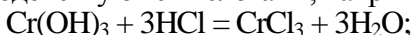
Амфотерные гидроксиды

К амфотерным гидроксидам относятся $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.

По агрегатному состоянию амфотерные гидроксиды представляют собой твердые вещества. Эти соединения плохо растворимы в воде и обладают характерным для каждого из них цветом, например, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ – белого цвета, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – зеленого, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – бурого и т.д.

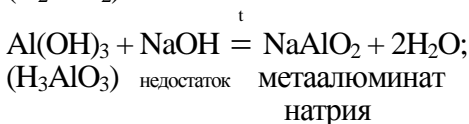
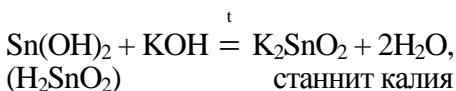
Химические свойства и способы получения амфотерных гидроксидов

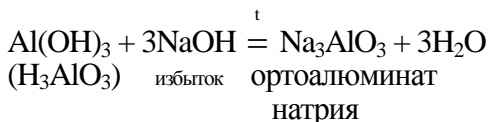
1. Проявляя основные свойства, амфотерные гидроксиды взаимодействуют с кислотами, например:



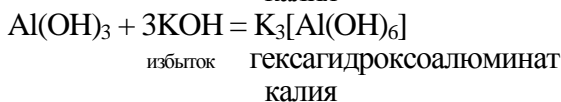
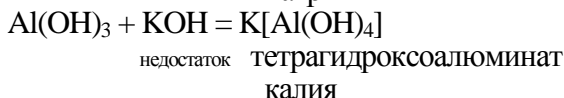
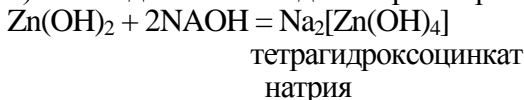
2. Проявляя кислотные свойства, амфотерные гидроксиды взаимодействуют со щелочами:

а) сплавление твердых амфотерных гидроксидов с твердыми щелочами:

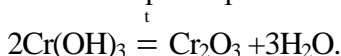




б) взаимодействие с водными растворами щелочей:

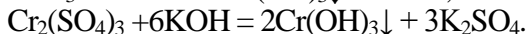
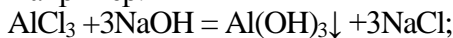


3. Как и нерастворимые основания, амфотерные гидроксиды разлагаются при нагревании на оксид и воду, например:



Амфотерные гидроксиды получают так же, как и слабые нерастворимые в воде основания, т.е. взаимодействием соли соответствующего металла со щелочью, но при этом используют строго эквивалентное количество щелочи, так как в избытке щелочи образующиеся осадки амфотерных гидроксидов растворяются.

Например:



Соли

К солям относятся вещества, диссоциирующие в растворах с образованием положительно заряженных ионов, отличных от ионов водорода, и отрицательно заряженных ионов, отличных от гидроксид-ионов. Соли можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в кислоте атомами металлов (или группами атомов, например, группой атомов NH₄) или как продукты замещения гидроксидных групп в молекуле основания кислотными остатками.

Классификация и номенклатура солей

В зависимости от состава различают соли: средние (или нормальные); кислые; основные; смешанные; двойные; комплексные.

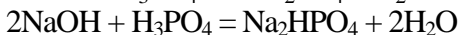
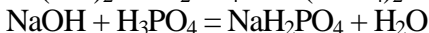
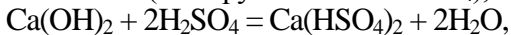
Средние (или нормальные) соли можно рассматривать как продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металлов (или группой атомов NH_4), либо как продукты полного замещения гидроксидных групп в молекуле основания кислотными остатками.

Названия средних (или нормальных солей) по международной номенклатуре образуются из названия кислотного остатка и названия металла (или группы атомов NH_4) (в род. падеже). Если в состав соли входит металл, имеющий переменную валентность, то она указывается в названии римскими цифрами (в скобках). Например: NaCl – хлорид натрия, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – нитрат железа (III), FeSO_4 – сульфат железа (II), K_2SO_3 – сульфит калия, NH_4Cl – хлорид аммония, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ – фосфат аммония.

Согласно русской номенклатуре названия солей образуются от названия кислоты с окончанием – кислый и названия металла. Например, Na_2SO_4 – сернокислый натрий. Если металл имеет переменную степень окисления, то для солей с высшей степенью окисления металла прибавляют слово окисное(ая), а для солей с низшей степенью окисления – слово закисное(ая). Например: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сернокислое железо окисное; FeSO_4 – сернокислое железо закисное.

Названия средних солей бескислородных кислот составляют от названий неметалла с окончанием – истый и металла. Например: KCl – хлористый калий. Соли металлов с переменной степенью окисления различают по окончанию прилагательного.

Кислые соли можно рассматривать как продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла (или группой атомов NH_4), например:



По международной номенклатуре названия кислых солей образуются по тем же общим правилам, что и названия средних солей, но с добавлением к кислотному остатку приставки гидро-, указывающую на наличие незамещенных атомов водорода, число которых обозначают греческими числительными (ди, три, тетра и

т.д.), например: NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия, K_2HPO_4 – гидрофосфат калия, KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигидрофосфат кальция.

Генетическая связь между важнейшими классами неорганических веществ

Многочисленные способы получения солей из веществ, принадлежащих к разным классам, свидетельствуют о том, что между этими классами неорганических веществ существует тесная взаимосвязь.

Связь между классами неорганических соединений, которая основана на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется генетической (рис. 1).

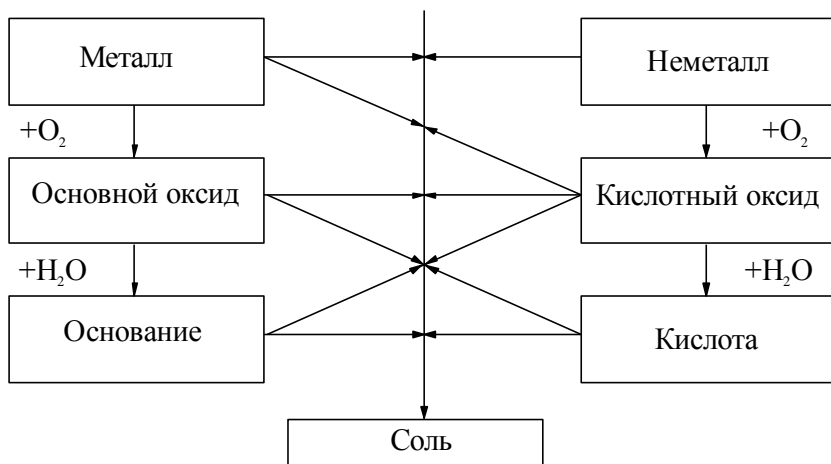


Рис. 1. Генетическая связь между важнейшими классами неорганических веществ

Сходящиеся стрелки в этой схеме показывают образование солей при взаимодействии тех веществ, от которых они направлены. Данная схема иллюстрирует принципиально возможные, типичные превращения, характерные для большинства представителей данного класса неорганических веществ.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Назовите важнейшие классы сложных неорганических веществ.
2. Что такое оксиды? Приведите примеры.
3. Что такое основания? Приведите примеры.
4. Что такое кислоты? Приведите примеры.
5. Что такое амфотерные гидроксиды? Приведите примеры.
6. Что такое соли. Приведите примеры.

Задачи для самостоятельной работы

1. Напишите формулы оксидов, которым соответствуют следующие основания: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, LiOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
2. Напишите формулы оснований, которые соответствуют следующим оксидам: NiO , K_2O , Co_2O_3 , CuO .
3. Что такое однокислотные, двухкислотные, трехкислотные, многокислотные основания? Приведите примеры.
4. В каких формах можно записывать формулы амфотерных гидроксидов? Приведите примеры.
5. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид углерода (IV): Al , H_2O , MgO , NaCl , AgNO_3 , NaOH , ZnO ?
6. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид цинка: SO_3 , P_2O_5 , H_3PO_4 , CaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, N_2 , NO ?
7. С какими из следующих оксидов будет реагировать соляная кислота HCl : SiO_2 , CuO , SO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , CO_2 ?
8. С помощью каких реакций можно получить оксид никеля (II) NiO из сульфата никеля (II) NiSO_4 ?
9. Могут ли одновременно находиться в растворе: LiOH и NaOH , KOH и SO_2 , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и NO_2 , NaOH и P_2O_5 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и CO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и HCl , NaCl и NaOH , CaCO_3 и CO_2 ?
10. Какие из перечисленных оснований могут быть получены взаимодействием соответствующего оксида с водой: KOH , NaOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$? Напишите уравнения возможных реакций.
11. Какие из приведенных ниже гидроксидов растворяются в щелочах: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$?

12. Можно ли приготовить растворы, которые содержали бы одновременно: AlCl_3 и NaOH ; KAlO_2 и HCl ? Ответ мотивируйте. Составьте уравнения соответствующих реакций.

13. Катионы каких металлов образуют растворимые в воде соли с анионами практически всех кислот?

14. Составьте уравнения реакций между кислотами и основаниями, в результате которых образуются следующие соли: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, K_2S , NaHCO_3 , Na_2HPO_4 .

15. Какие соли образуются в результате неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металлов?

16. Даны следующие вещества: K_2O , HCl , FeBr_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $(\text{CuOH})_3\text{PO}_4$, HNO_3 , KI , MnSO_4 , NaHS . Выпишите формулы солей, укажите тип каждой соли.

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

а) $\text{Al} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{BaSO}_4$;

б) $\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$;

в) $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnCO}_3 \rightarrow \text{ZnO}$;

г) $\text{Cu} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$;

д) $\text{Na} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$;

е) $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$;

ж) $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$;

з) $\text{P} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4$;

и) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}$;

к) $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$;

л) $\text{S} \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4$;

18. Предложите 8 способов получения хлорида натрия NaCl .

19. Даны вещества: Zn , Cu , BaO , CO_2 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, K_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, AgNO_3 , KHCO_3 , H_2S . Выберите среди них такие, которые могут взаимодействовать как с соляной кислотой, так и с водным раствором гидроксида натрия. Напишите уравнения соответствующих реакций.

Раздел 2. РАСТВОРЫ

Тема 3. Понятие о растворах. Способы выражения концентрации и коллигативные свойства растворов

Раствор – это многокомпонентная гомогенная система, в состав которой входят растворитель и растворенное вещество.

Классификация растворов:

1. по агрегатному состоянию (жидкие, газовые, твердые);
2. по количеству растворенного вещества (концентрированные, разбавленные);
3. по насыщению растворенным веществом (насыщенные, ненасыщенные, перенасыщенные).

Концентрацией раствора называется количество вещества, содержащееся в единице массы или объема раствора. Концентрации выражаются многими способами. Наиболее часто пользуются следующими:

1. *Процентная* (массовая доля вещества) выражается числом граммов растворенного вещества, содержащегося в 100 г раствора:

$$\omega (\%) = \frac{m_{\text{р. вещ. - ва}}}{m_{\text{р - ра}}} \times 100\% ,$$

$m_{\text{раствора}} = m_{\text{растворителя}} + m_{\text{растворенного вещества}}.$

2. *Молярная* концентрация выражается числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора;

$$C_m = \frac{m_{\text{р. вещ. - ва}}}{M_{\text{р. вещ. - ва}} \cdot V_{\text{р - ра}}} , \text{ (моль/л)}$$

3. *Моляльная* концентрация выражается числом молей растворенного вещества в 1 кг растворителя;

$$C_m = \frac{m_{\text{р. вещ. - ва}}}{M_{\text{р. вещ. - ва}} \cdot m_{\text{р - ля}}} , \text{ (моль/кг)}$$

4. *Молярная концентрация эквивалента* выражается числом моль эквивалентов вещества в 1 л раствора (прилож. 5);

$$C_m = \frac{m_{\text{р.вещ}} - m_{\text{ва}}}{M_{\text{экв. р.вещ}} - m_{\text{ва}} \cdot V_{\text{р}} - p_{\text{а}}}, \text{ (моль-экв/л)}$$

5. *Титр* выражается числом граммов растворенного вещества в 1 мл раствора:

$$T = \frac{m_{\text{р.вещ}} - m_{\text{ва}}}{V_{\text{р}} - p_{\text{а}}}, \text{ (г/мл)}$$

При решении задач на концентрации растворов иногда необходимо переводить единицы массы раствора в объемные, и наоборот. Для этого надо помнить формулу плотности раствора:

$$m = \rho V,$$

где m – масса раствора, г

ρ – плотность раствора, г/мл

V – объем раствора, мл.

К *коллигативным свойствам* растворов относятся свойства, которые зависят от концентрации и практически не зависят от природы растворенных веществ: понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление.

Согласно *закону Рауля* понижение давления насыщенного пара растворителя A над раствором Δp_A пропорционально молярной доле растворенного нелетучего вещества χ_B :

$$p_A^0 - p_A = \Delta p_A = p_A^0 \chi_B,$$

где p_A^0 , p_A – давление насыщенного пара растворителя соответственно над чистым растворителем и над раствором;

Δp_A – разность между давлением насыщенного пара над раствором (p_A) и растворителем (p_A^0).

Следствия закона Рауля:

1. Температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Разность температур кипения раствора t_1 и чистого растворителя t_0 ($\Delta t_{\text{кип}} = t_1 - t_0$) называется *повышением температуры кипения раствора*. Повышение температуры кипения $\Delta t_{\text{кип}}$ пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{Э}} C_{\text{м}},$$

где $K_{\text{Э}}$ – эбулиоскопическая постоянная растворителя, град·кг/моль;
 t_1 – температура кипения раствора;
 t_0 – температура кипения чистого растворителя;
 $C_{\text{м}}$ – моляльная концентрация
 $m_{\text{в}}$ – масса вещества;
 $M_{\text{в}}$ – молярная масса вещества, г/моль;
 $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

2. Температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Разность температур плавления чистого растворителя t_0 и начала замерзания раствора t_1 ($\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$) называется *понижением температуры замерзания раствора*. Понижение температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$ пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{К}} C_{\text{м}},$$

где $K_{\text{К}}$ – криоскопическая постоянная;
 t_1 – температура замерзания раствора;
 t_0 – температура замерзания чистого растворителя.

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется *осмосом*. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя.

Количественно осмос характеризуется *осмотическим давлением*, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку:

$$\pi = CRT,$$

где π – осмотическое давление;
 C – молярная концентрация раствора;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называют *изотоническими*. Если осмотическое давление выше внутрикле-

точного, то оно называется *гипертоническим*, если ниже – *гипотоническим*.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Растворы, их место среди других многокомпонентных систем.
2. Физическая и химическая теории растворов.
3. Коллигативные свойства растворов. Закон Рауля. Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы.
4. Осмотическое давление. Роль осмотического давления в биологических системах.
5. Роль водных растворов в биологических системах.
6. Способы выражения процентной, моляльной и молярной концентрации эквивалента растворов (нормальной). Титр раствора.

Лабораторная работа № 1

Приготовление раствора поваренной соли (NaCl)
заданной концентрации

Цель: приготовить раствор заданной концентрации из имеющегося раствора с известной концентрацией и плотностью.

Ход работы:

1. получите у преподавателя задание – приготовить из 24%-го раствора поваренной соли определенное количества (250 мл) раствора с заданной меньшей концентрацией;
2. произведите необходимые расчеты, используя предложенный пример решения задачи и таблицу (прил. б);
3. полученный объем раствора NaCl (24%-го) замерьте маленьким цилиндром и перенесите в большой цилиндр, доведите объем водой до 250 мл. Раствор хорошо перемешайте;
4. замерьте плотность полученного раствора ареометром и рассчитайте относительную ошибку:

$$\Pi = \frac{\rho_{\text{теор}} - \rho_{\text{практ}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

где Π - относительная ошибка по удельному весу, %.

Пример. Сколько мл 24%-го раствора NaCl ($\rho = 1,184$ г/мл)

нужно взять, чтобы приготовить 250 мл 8%-го раствора ($\rho = 1,059$ г/мл)?

Решение. 1. Находим массу NaCl, которая будет содержаться в 250 мл 8% раствора:

$$\begin{aligned} m_{\text{р-ра}} &= V \cdot \rho = 250 \text{ мл} \cdot 1,059 \text{ г/мл} = 264,75 \text{ г.} \\ 8 \text{ г NaCl} &\text{ содержится в } 100 \text{ г р-ра} \\ X \text{ г NaCl} &\text{ - } 264,75 \text{ г р-ра} \\ X &= \frac{8 \cdot 264,75}{100} = 21,18 \text{ г (NaCl).} \end{aligned}$$

2. Рассчитаем сколько граммов 24%-го р-ра NaCl потребуется для приготовления 250 мл 8%-го р-ра?

$$\begin{aligned} 24 \text{ г NaCl} &\text{ содержится в } 100 \text{ г р-ра} \\ 21,18 \text{ г NaCl} &\text{ - } X \text{ г р-ра} \\ X &= \frac{21,18 \cdot 100}{24} = 88,25 \text{ г (р-ра)} \end{aligned}$$

3. Найдем объем 24%-го р-ра NaCl делением массы р-ра на плотность:

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{88,25}{1,184} = 74,54 \text{ (мл)}$$

Вывод: (последовательно укажите процентную концентрацию приготовленного раствора, его практическую плотность и ошибку приготовления)

Контрольные вопросы к лабораторной работе

1. Для полученного в ходе работы раствора определите молярную, эквивалентную концентрации и титр.

2. Рассчитайте, при какой температуре будет замерзать этот раствор, если $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ град·кг/моль. Сколько растворителя необходимо добавить, чтобы повысить температуру замерзания на 0,2 градуса?

Решение типовых задач

Пример 1. Сколько граммов NaOH необходимо для приготовления 3 л 10%-го раствора?

Решение. По таблице плотности растворов найдем плотность 10%-го раствора NaOH ($\rho = 1,115$ г/мл). Вычислим массу 3 л раствора:

$$m = \rho V = 3000 \text{ мл} \cdot 1,115 \text{ г/мл} = 3345 \text{ г.}$$

100 г раствора содержится 10 г NaOH

3345 г раствора - X г NaOH

$$X = 334,5 \text{ (г)}$$

Следовательно, для приготовления 3 л 10%-го раствора необходимо 334,5 г NaOH.

Пример 2. Сколько граммов КОН нужно взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора?

Решение. 1 моль КОН имеет массу 56 г, соответственно 0,1 моля составляет 5,6 г.

Следовательно, 1000 мл 0,1 М раствора - 5,6 г КОН;

500 мл 0,1 М раствора - 2,8 г КОН.

Для приготовления 500 мл 0,1 М раствора нужно взять 2,8 г КОН, поместить в мерную колбу и довести объем до 500 мл.

Нормальные растворы удобно использовать для осуществления реакций между растворенными веществами. Обусловливается это тем, что растворы одинаковой нормальности взаимодействуют равными объемами, так как последние содержат эквивалентные количества реагирующих веществ. Если концентрации растворов не равны, их расходуемые объемы обратно пропорциональны концентрациям реагирующих веществ. Указанную зависимость можно выразить пропорцией:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2,$$

где V_1 и V_2 – объемы растворов, мл,

N_1 и N_2 – нормальные концентрации, моль-эк/л.

Пример 3. Определите нормальность раствора H_2SO_4 , 15 мл которого реагирует без остатка с 30 мл 0,5 н раствора $BaCl_2$.

Решение. Обозначим нормальность H_2SO_4 через N , тогда $15 \cdot N H_2SO_4 = 30 \cdot 0,5$,

$$N \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{30 \cdot 0,5}{15} = 1,0 \text{ (моль-эк/л)}.$$

Раствор серной кислоты однонормальный.

По известной эквивалентной концентрации раствора можно определить титр.

$$T = \frac{H \cdot \Xi}{1000}$$

Титр 1 н раствора H_2SO_4 равен $T = \frac{1 \cdot 49}{1000} = 0,049 \text{ г/мл}$, следовательно, в 1 мл 1 н раствора 0,049 г H_2SO_4 .

Задачи для самостоятельной работы

Блок А (аудиторный):

1. Что означает: а) децимолярный раствор; б) сантиномальный раствор?

2. Сколько воды нужно для приготовления 20%-го раствора, если имеется 200 г сухой соли?

3. Сколько граммов CuSO_4 содержится в 500 мл 4 М раствора?

4. Раствор KOH с концентрацией 15% имеет плотность 1,12 г/мл. Сколько граммов щелочи содержится в 200 мл этого раствора?

5. Определите молярность, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора, 2 л которого содержат 9,8 г H_3PO_4 .

6. Сколько граммов H_2SO_4 нужно для приготовления 300 мл 1,5 М раствора?

7. Сколько граммов 20%-го раствора HCl нужно для приготовления 3 л 3 н раствора кислоты?

8. Плотность раствора соды (Na_2CO_3) с концентрацией 2 М - 1,14 г/мл. Определите процентную концентрацию этого раствора.

9. В 0,5 л раствора содержится 0,053 кг KCl , плотность раствора $\rho = 1,063 \text{ г/мл}$. Определите процентную концентрацию раствора хлорида калия.

10. Сколько граммов медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 1 кг 8%-го раствора, считая на безводную соль?

11. Раствор, содержащий 1,22 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 100 г сероуглерода, кипит при 46,8°C. Температура

кипения сероуглерода $46,53^{\circ}\text{C}$. Вычислить эбулиоскопическую константу сероуглерода.

12. Раствор, содержащий 11,04 г глицерина и 800 г воды, кристаллизуется при температуре $-0,28^{\circ}\text{C}$. Вычислите молярную массу глицерина, если для воды значение криоскопической константы равно 1,86.

13. Сколько граммов $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ растворено в 1600 г воды, если раствор закипает при температуре $100,04^{\circ}\text{C}$ ($K_b=0,52^{\circ}\text{C}$)?

14. Вычислите температуру кристаллизации 5%-го водного раствора этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ($K_k=1,86^{\circ}\text{C}$).

15. Температура кипения раствора, содержащего 3,05 г бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 125 г хлороформа, равна $61,88^{\circ}\text{C}$. Температура кипения хлороформа $61,12^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбулиоскопическую константу хлороформа.

Блок Д (домашний):

1. Что означает: а) 3 М раствор; б) 0,25 н раствор?

2. Определите эквивалентную концентрацию раствора NaOH , в 300 мл которого содержится 0,24 г вещества.

3. 3 н раствор CuSO_4 имеет плотность 1,22 г/мл. Определите молярность, титр и процентную концентрацию этого раствора.

4. Определите процентную концентрацию раствора, приготовленного из 200 г воды и 50 г соли.

5. Определите молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты, на нейтрализацию 18 мл которого потребовалось 24 мл 0,1 н раствора щелочи.

6. Определите массу NaOH , содержащегося в 200 мл 0,2 н раствора.

7. Для борьбы со свекловичным долгоносиком применяют раствор хлорида бария из расчета 500 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на 10 л воды. Вычислите процентную концентрацию BaCl_2 раствора.

8. 1 л азотной кислоты, плотность которой 1,31 г/мл, содержащей 50% HNO_3 разбавлен 690 мл H_2O . Какова процентная концентрация разбавленного раствора?

9. Приготовьте 1 л 20%-го раствора H_2SO_4 , имеющей плотность 1,14 г/мл, из 93,6%-й кислоты, плотность которой 1,83 г/мл. Сколько для этого потребуется 6%-й кислоты и воды?

10. Чему равна молярная концентрация раствора, в 3 л которого содержится 175,5 г хлорида натрия?

11. Вычислите процентную концентрацию раствора $C_{12}H_{22}O_{11}$, если температура кристаллизации раствора равна $-0,465^{\circ}C$. Криоскопическая константа воды $1,86^{\circ}C$.

12. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины $(NH_4)_2CO$, содержащего 8 г мочевины в 100 г воды ($K_k=1,86^{\circ}C$).

13. Вычислите процентную концентрацию водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, если этот раствор кипит при $100,26^{\circ}C$ ($K_3=0,52^{\circ}C$).

14. Определите молярную массу серы, если раствор $0,324$ г ее в 40 г бензола кипит при температуре на $0,081^{\circ}C$ выше, чем чистый бензол ($K_3=2,61^{\circ}C$). Какой формуле отвечает эта величина молярной массы?

15. Определите температуру кипения раствора 1 г нафталина $C_{10}H_8$ в 20 г эфира, если чистый эфир кипит при $35^{\circ}C$ ($K_3=2,16^{\circ}C$).

Тема 4. Реакции в растворах электролитов.

Гидролиз солей

Электролит - химическое вещество, при растворении которого в растворе появляются ионы.

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

Электролитическая диссоциация состоит из трёх этапов: сольватации, ионизации и диссоциации.

Стадии электролитической диссоциации:

1. Разрыв химических связей в растворяемом веществе под действием растворителя. Эндотермический процесс, идет с поглощением тепла, $\Delta H > 0$.

2. Образование гидратированных ионов. Экзотермический процесс, идет с выделением тепла, $\Delta H < 0$.

Электролиты подразделяются на сильные и слабые (прилож. 8)

Сильные электролиты в растворе практически полностью диссоциируют на ионы:



Слабые электролиты диссоциируют в незначительной степени, т.е. диссоциация слабого электролита представляет обратимый процесс:



Количественные характеристики электролитической диссоциации:

1. *Степень диссоциации* α (% или доли единицы) – величина, которая показывает, какая часть из общего числа растворенных молекул распалась на ионы (прилож. 9).

$$\alpha = \frac{N^I}{N} \cdot 100\%,$$

где N^I – число молекул, распавшихся на ионы;

N – общее число растворенных молекул.

2. *Константа диссоциации* K_d определяется активностями катионов a_{K^+} , анионов a_{A^-} и недиссоциированных молекул $a_{КА}$ следующим образом (прилож. 10):

$$K_d = \frac{a_{K^+} \cdot a_{A^-}}{a_{КА}}$$

Значение K_d зависит от природы растворённого вещества и растворителя, а также от температуры и может быть определено несколькими экспериментальными методами. Степень диссоциации (α) может быть рассчитана при любой концентрации электролита с помощью соотношения:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} f^{\pm},$$

где f^{\pm} – средний коэффициент активности электролита (прилож. 11, 12).

Основные классы неорганических соединений с точки зрения электролитической диссоциации.

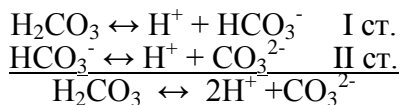
Кислотами называются вещества, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов водорода и анионов кислотных остатков.



Одноосновные кислоты диссоциируют одноступенчато:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Число ступеней диссоциации n равно основности кислоты, т.е. количеству ионов водорода.

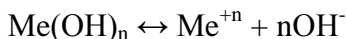


$$K_{\text{дI}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$

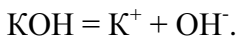
$$K_{\text{дII}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

$$\begin{array}{l} K_{\text{дI}} > K_{\text{дII}} \\ K_{\text{д}} = K_{\text{дI}} \cdot K_{\text{дII}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}. \end{array}$$

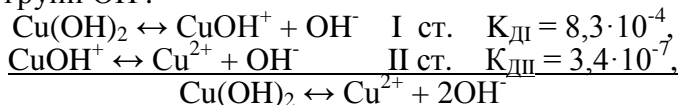
Основания (основные гидроксиды) - это электролиты, которые при диссоциации образуют только один вид анионов - гидроксид-ионы OH^- . Общая формула оснований - $\text{M}(\text{OH})_n$.



Однокислотные основания диссоциируют одноступенчато:

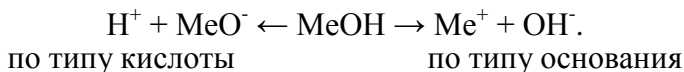


Многокислотные основания диссоциируют ступенчато, количество ступеней n равно кислотности основания, т.е. количеству групп OH^- .



$$K_{\text{дI}} > K_{\text{дII}}$$

Амфотерные электролиты:

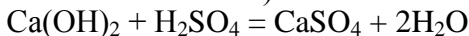


Амфотерные электролиты: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ и др.

Соли - это продукты взаимодействия кислоты с основанием.

Типы солей:

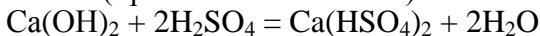
1. Соли средние или нормальные (при эквивалентных соотношениях кислоты и основания):



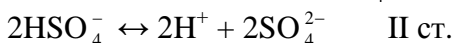
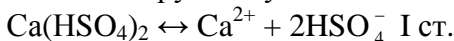
Средние или нормальные соли диссоциируют одноступенчато:



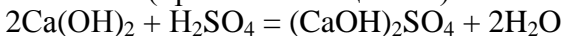
2. Кислые соли (при избытке кислоты):



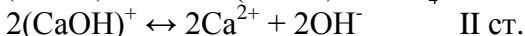
Кислые соли диссоциируют ступенчато:



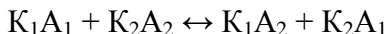
3. Основные соли (при избытке щелочи):



Основные соли диссоциируют ступенчато:



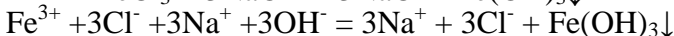
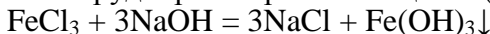
Реакции в растворах электролитов, протекающие без изменения зарядов ионов, называются реакциями ионного обмена.

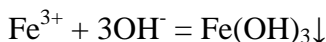


Уравнения химических реакций записываются в молекулярном, полном ионно-молекулярном и сокращенном ионно-молекулярном видах.

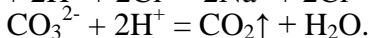
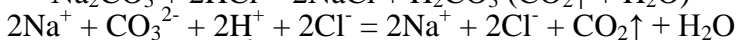
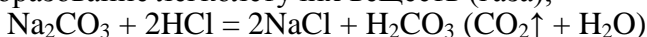
Условия необратимого протекания химических реакций:

1. Образование труднорастворимых веществ (осадка);

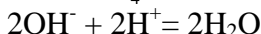
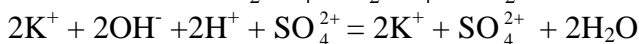
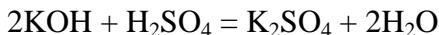




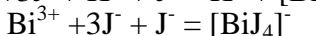
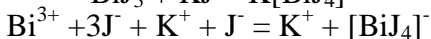
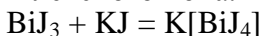
2. Образование легколетучих веществ (газа);



3. Образование слабого электролита (H_2O , NH_4OH , CH_3COOH и др.)



4. Образование комплексного иона.



В уравнениях химических реакций в ионном виде записываются сильные электролиты, слабые электролиты записываются в молекулярном виде.

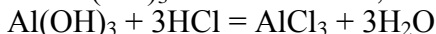
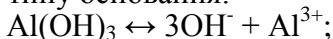
Формулы веществ, малодиссоциирующих, выпадающих в осадок или газообразных, переписать в виде молекул;

в) сопоставлением правой и левой части равенства установить, какие ионы не участвуют в реакции (эти ионы находятся в свободном состоянии в обеих частях равенства в одинаковом количестве), для наглядности (условно) их можно перечеркнуть;

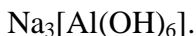
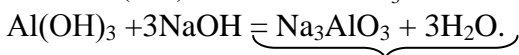
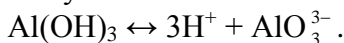
г) выписать формулы только тех ионов и молекул, которые участвуют в реакции.

Пример 1. Запишите уравнения электролитической диссоциации $\text{Al}(\text{OH})_3$:

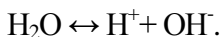
диссоциация по типу основания:



диссоциация по типу кислоты:



Вода является слабым электролитом, диссоциирующим согласно уравнению:



Константа диссоциации воды очень мала:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} (22^\circ\text{C}).$$

Принимая концентрацию воды $[\text{H}_2\text{O}]$ величиной практически постоянной, можно записать так:

$$K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Концентрация воды равна $\frac{1000}{18} = 55,56$ моль/л.

Отсюда $[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = K_{\text{H}_2\text{O}}.$

Произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов называется ионным произведением воды. В нейтральной среде $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ моль/литр, в кислой - $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, а в щелочной - $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

При этом в любых средах произведение концентрации водородных и гидроксильных ионов при данной температуре (22°C) остается постоянным и равным 10^{-14} моль/литр.

Для количественной характеристики среды (кислой, щелочной) обычно приводят не концентрацию водородных ионов, а применяют условный показатель, обозначаемый через рН и называемый водородным показателем.

Он представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$. Тогда рН различных растворов будет иметь следующие значения: кислый $\text{pH} < 7$, щелочной $\text{pH} > 7$, нейтральный $\text{pH} = 7$ (прилож. 13).

Пример 2. $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/литр. Вычислить $[\text{OH}^-]$.

Решение. $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$ моль/л;

Пример 3. Вычислить рН 0,01 н раствора КОН (степень диссоциации принять за 100%).

Решение. $\text{KOH} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$; $[\text{OH}^-] = 0,01 = 10^{-2}$ моль/л;

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ г-ион/л;}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[10^{-12}] = 12, \text{ среда щелочная.}$$

Гидролизом солей называется взаимодействие ионов растворенной соли с ионами воды, сопровождающееся изменением pH раствора. При гидролизе соли смещается ионное равновесие диссоциации воды. В результате растворы большинства солей имеют кислую или щелочную реакцию.

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

- а) сильным основанием и слабой кислотой (Na_2CO_3 , K_2S , K_2SO_3 , и др.);
- б) слабым основанием и сильной кислотой (NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и др.);
- в) слабым основанием и слабой кислотой ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ и др.).

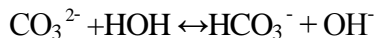
Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются (K_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , KNO_3).

Уравнения гидролиза солей пишутся аналогично другим ионным уравнениям: малодиссоциирующие (в том числе и вода), малорастворимые, а также газообразные вещества записываются в виде молекул, сильные электролиты - в виде ионов.

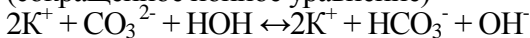
Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и многокислотных оснований записываются по ступеням аналогично ступенчатой диссоциации.

Пример 4. Гидролиз K_2CO_3

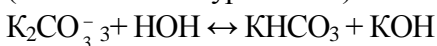
I ст.



(сокращенное ионное уравнение)

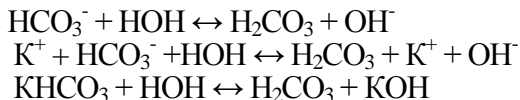


(полное ионное уравнение)



(молекулярное уравнение)

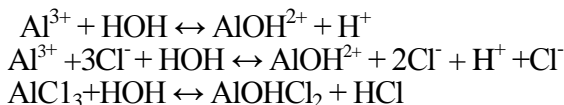
II ст.



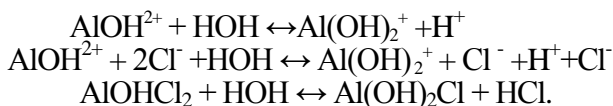
Гидролиз данной соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, сводится к гидролизу аниона слабой кислоты, а накопление ионов гидроксила приводит к тому, что pH становится больше 7.

Пример 5. Гидролиз AlCl_3

I ст.



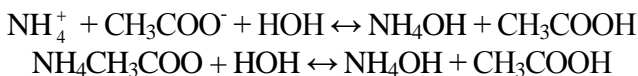
II ст.



По III-й ступени с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидролиз этой соли не идет вследствие накопления ионов водорода, способствующих протеканию процесса справа налево (идет растворение $\text{Al}(\text{OH})_3$ в кислоте). В данном случае гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, сводится к образованию катиона слабого основания.

При этом образуется основная соль, и накапливаются ионы водорода, pH раствора становится меньше 7.

Пример 6. Гидролиз $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$

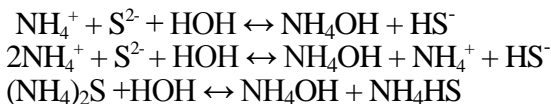


В данном случае в результате гидролиза соли образуется слабая кислота (CH_3COOH) и слабое основание (NH_4OH). Накопления $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ не происходит. Константы диссоциаций образующихся кислоты и основания очень близки по величине к 7.

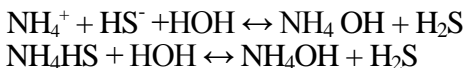
Соли, образованные очень слабой кислотой и слабым основанием, почти полностью гидролизуются.

Пример 7. Гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

I ст.



II ст.



Вопросы для самостоятельной работы

1. Какие вещества называются электролитами, неэлектролитами? Приведите примеры.
2. Основы теории электролитической диссоциации.
3. Константа диссоциации, степень диссоциации.
4. Сильные и слабые электролиты.
5. Кислоты, основания, соли в свете теории электролитической диссоциации.
6. Какие гидроксиды называются амфотерными? Диссоциация амфолита в кислой и щелочной средах.
7. Ионные уравнения.
8. Условия образования и растворения осадков. Произведение растворимости.
9. Ионное произведение воды. Водородный показатель.
10. Гидролиз солей. Степень и константа гидролиза.
11. Гидролитические процессы в биологических системах.

Лабораторная работа № 2.

Реакции в растворах электролитов

Цель: изучить процессы, происходящие в растворах электролитов.

Опыт 1. Окраска индикаторов под действием растворов

кислот и щелочей.

Все кислоты в водных растворах диссоциируют на ионы водорода и кислотные остатки. Все гидроксиды в водных растворах диссоциируют на ионы гидроксидов и металла. Водородные и гидроксильные ионы обнаруживаются индикаторами (прилож. 14).

В три пробирки налейте по 2 мл дистиллированной воды. В первую внесите три капли раствора лакмуса, во вторую - три капли фенолфталеина, в третью - три капли метилоранжа.

Наблюдайте окраску индикаторов в воде. Запишите наблюдения в табл. 2

В три пробирки налейте по 2 мл хлористо-водородной кислоты. В первую пробирку внесите три капли раствора лакмуса, во вторую - три капли фенолфталеина, а в третью - три капли метилоранжа.

Наблюдайте окраску индикаторов в воде. Запишите наблюдения в табл.4.

В три пробирки налейте по 2 мл щелочи, в первую внесите три капли лакмуса, во вторую – три капли фенолфталеина, в третью - три капли метилоранжа.

Наблюдайте окраску индикаторов в воде. Запишите наблюдения в табл.4.

Таблица 2
Окраска индикаторов в зависимости от среды

Индикатор	Цвет индикатора		
	В дистиллированной воде	В кислоте	В щелочи
Лакмус			
Фенолфталеин			
Метилоранж			

Опыт 2. Зависимость степени диссоциации от природы электролита.

Об относительной силе электролита можно судить по элек-

тропроводности его растворов или по химической активности в реакциях.

В пробирку налейте 2 мл 0,1 н раствора уксусной кислоты, в другую - 2 мл 0,1 н раствора соляной кислоты. В каждую пробирку опустите по одинаковому кусочку цинка. Обе пробирки поместите в стакан с горячей водой.

Наблюдайте выделение водорода. С какой кислотой реакция идет более энергично? Объясните это явление. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 3. Ионные реакции.

В четыре пробирки налейте по 1 мл растворов сульфатов натрия, магния, цинка, алюминия. Прибавьте в каждую пробирку по 1 мл раствора хлорида бария.

Наблюдайте образование осадков. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Напишите общую ионную реакцию обнаружения сульфат-иона.

Опыт 4. Смещение химического равновесия в растворах электролитов.

1. Налейте в две пробирки по 2 мл раствора уксусной кислоты и по три капли метилоранжа. Добавьте в одну пробирку немного кристаллического CH_3COONa . Хорошо перемешайте. Сравните цвет растворов в пробирках.

Почему изменился цвет раствора? Объясните исходя из закона действия масс. Что надо ввести в раствор кислоты для смещения равновесия в сторону образования малодиссоциированных молекул?

2. В две пробирки налейте по 2 мл раствора гидроксида аммония и по три капли фенолфталеина. Добавьте в одну пробирку немного кристаллического хлорида аммония. Хорошо перемешайте содержимое пробирок. Сравните цвет растворов в пробирках.

Объясните наблюдаемое изменение окраски. Что надо ввести в раствор основания для смещения равновесия в сторону образования малодиссоциированных молекул? Какие вещества относятся к слабым электролитам?

Лабораторная работа № 3.

Гидролиз солей

Цель: изучить процессы гидролиза солей, факторы, влияющие на его степень и обратимость.

Опыт 1. Определение характера гидролиза (влияние природы соли на реакцию среды).

Возьмите четыре пробирки. В одну налейте 1 мл дистиллированной воды, во вторую - 1 мл раствора карбоната натрия, в третью - 1 мл хлорида натрия, в четвертую пробирку раствор сульфата алюминия. Прилейте в каждую пробирку по 2 капли фиолетового (нейтрального) лакмуса.

Какие из этих солей подвергаются гидролизу? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Опыт 2. Влияние температуры на степень гидролиза.

1. В пробирку налейте 2 мл раствора ацетата натрия и две капли фенолфталеина. Пробирку нагрейте до кипения и наблюдайте усиление окраски раствора.

Напишите уравнение реакции гидролиза ацетата натрия в молекулярной и ионной формах. Объясните, почему окраска при нагревании усиливается, а при охлаждении исчезает.

2. Смешайте в пробирке 1 мл раствора хлорного железа и 2 мл раствора уксусно-кислого натрия, прибавьте 3 мл дистиллированной воды. Нагрейте жидкость до кипения и несколько минут кипятить. Наблюдайте выпадение бурого осадка основных уксусно-кислых солей железа.

Напишите уравнения реакций между хлорным железом, уксусно-кислым железом и водой. Объясните, почему при нагревании выпадает осадок.

Опыт 3. Необратимый гидролиз (гидролиз соли слабого основания и слабой кислоты).

Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфата алюминия и 1 мл раствора карбоната натрия. Наблюдайте выделение пузырьков углекислого газа и образование осадка.

Напишите в молекулярной и ионной формах уравнения ре-

акций:

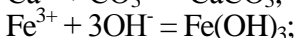
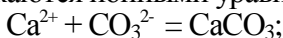
а) образования карбоната алюминия; б) гидролиза карбоната алюминия. Почему гидролиз карбоната алюминия практически идет до конца?

Задачи для самостоятельной работы

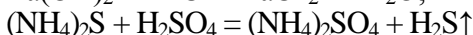
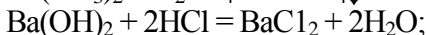
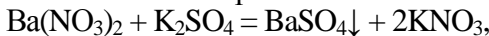
Блок А:

1. В каких случаях реакции в растворах электролитов протекают до конца? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих в растворах между веществами: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и K_2SO_4 ; Na_2CO_3 и HCl ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; BaCl_2 и Na_2SO_4 .

2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



3. Почему реакции, выраженные следующими уравнениями, протекают слева направо?



Составьте соответствующие ионные уравнения.

4. Какие из перечисленных ионов: Fe^{2+} ; SO_3^{2-} , OH^- , FeOH^+ – преобладают при диссоциации гидроксосульфита железа (II)?

5. На какие ионы диссоциируют следующие соли: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, FeSO_4 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 , ZnOHCl , Na_3PO_4 ? Составьте уравнения диссоциации этих солей и запишите соответствующие константы диссоциации.

6. Чему равна концентрация ионов $[\text{H}^+]$, если $\text{pH}=7$, $\text{pH}=10$?

7. Чему равен pH 0,001 н раствора соляной кислоты (степень диссоциации равна 100%)?

8. Во сколько раз надо изменить концентрацию ионов водорода в растворе, чтобы pH его изменить на единицу?

9. Вычислите pH раствора, в котором $[\text{OH}^-]=10^{-5}$ моль/литр.

10. Величина pH трех различных растворов соответственно равна 3, 7, 12. Чему равны концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в каждом растворе? Какой раствор кислый, щелочной, нейтральный?

11. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют рас-

творы солей MnCl_2 , Na_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

12. Какие из солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , KCl подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей.

13. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2S образуются $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2S . Выразите этот гидролиз ионным и молекулярным уравнениями.

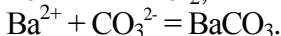
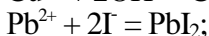
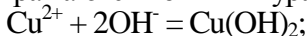
14. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: FeSO_4 , NaCN , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

15. Какие из солей подвергаются гидролизу: K_2SiO_3 , FeCl_3 , K_2SO_4 , NaNO_3 , ZnSO_4 ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

Блок Д:

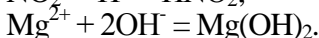
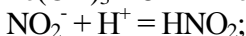
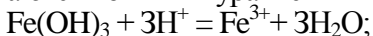
1. К растворам NaOH , Na_2S , AgNO_3 , KNO_3 (к каждому в отдельности) прибавили соляную кислоту. В каких случаях произошли реакции? Выразите их молекулярными и ионными уравнениями.

2. Подберите молекулярные уравнения для реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



3. К каждому из веществ NaCl , NiSO_4 , $\text{Be}(\text{OH})_2$, KHCO_3 прибавили раствор гидроксида натрия. В каких случаях произошли реакции? Выразите их ионными и молекулярными уравнениями.

4. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионными уравнениями:



5. Рассчитайте концентрацию водородных ионов, если $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ моль/литр.

6. pH раствора равен 11. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе.

7. Величина pH = 4. Что нужно прибавить к раствору - кислоту или щелочь, чтобы увеличить pH до 6?

8. Какая из приведенных концентраций соответствует кислой среде?

$$[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-10} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

9. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 , Na_2S . Какое значение pH имеют растворы этих солей?

10. Какие из солей KNO_3 , CrCl_3 , NaI , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ подвергаются гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

11. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей K_2S , KCN , CuSO_4 ? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

12. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза, происходящего при смешивании растворов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (образуются H_2S и $\text{Cr}(\text{OH})_3$).

13. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: Na_2S , CrCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

14. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: NiCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NH_4Cl .

15. Запишите константы гидролиза по 1 ступени следующих солей: K_2SiO_3 , FeCl_3 , K_2SO_4 , NaNO_3 , ZnSO_4 .

Раздел 3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Тема 5. Энергетика химических процессов

Закономерности превращений энергии в химических процессах исследует химическая термодинамика. Она изучает движущие силы химических реакций, их направление и возможности реального осуществления в данных условиях, а также их энергетические характеристики.

Термодинамика основана на строгих понятиях: «система», «состояние системы», «функции состояния системы».

Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами: давлением (p), температурой (T), концентрацией (C). При изменении параметров меняется состояние системы.

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G), называемых *характеристическими*.

Внутренняя энергия (U) включает все виды энергии системы: энергию движения молекул, атомов, ядер и других частиц, а также их потенциальную энергию.

Энтальпией называют функцию состояния, увеличение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе:

$$Q_p = H \text{ продуктов} - H \text{ реагентов} = \Delta H$$

Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие изменения энтальпии, называются *термохимическими*.

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H_r < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота, называются *экзотермическими*.

Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H_r > 0$) и система поглощает теплоту Q_p извне, называются *эндотермическими*.

Энтропия является мерой неупорядоченности состояния системы. На основе этой величины можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процессов. Любой самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе лишь в том случае, когда он характеризуется увеличением энтропии; в равновесии энтропия системы постоянна: $\Delta S \geq 0$. Изменение энтропии системы в результате протекания реакции (ΔS_r) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Энтальпийный и энтропийный факторы, характеризующие две противоположные тенденции процессов, взятые по отдельности, не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно-изотермических процессов их объединяет функция, называемая *энергией Гиббса*:

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

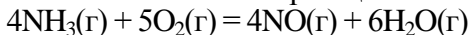
Энергия Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции. Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, то есть $\Delta G < 0$. Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса возрастает, то есть $\Delta G > 0$. Если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях, то есть реакция обратима.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Дайте определения понятиям: термодинамическая система, среда, параметры состояния системы.
2. Классификация систем по характеру взаимодействия с окружающей средой.
3. Назовите функции состояния системы и дайте им краткую характеристику.
4. Расчет энтальпии химической реакции по термохимическим уравнениям. Значения энтальпии для экзотермического и эндотермического процессов.

Решения типовых задач

Пример 1. Вычислите энтальпию реакции:



Используя уравнение $\Delta H_{\text{р}} = n \text{ продуктов} - n \text{ реагентов}$

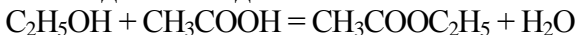
$$\Delta H_{\text{р}}^0 = 6\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) + 4\Delta H^0(\text{NO}) - 4\Delta H^0(\text{NH}_3)$$

Пользуясь таблицей (прилож. 16), находим ΔH^0 и подставляем:

$$\Delta H_{\text{р}}^0 = 6 \cdot (-242) + 4 \cdot 90 - 4 \cdot (-46) = -908 \text{ кДж}$$

$\Delta H_{\text{р}}^0 < 0$, реакция экзотермическая.

Пример 2. Определите тепловой эффект реакции, считая, что все вещества находятся в жидком состоянии:



Для органических веществ определены ΔH^0 . Энтальпия реакции:

$$\Delta H_{\text{р}}^0 = \Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \Delta H^0(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H^0(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) - \Delta H^0(\text{H}_2\text{O})$$

Пользуясь таблицей (прилож. 16), находим ΔH^0 и подставляем:

$$\Delta H_{\text{р}}^0 = -1367 - 874 + 2254 = 13 \text{ кДж}$$

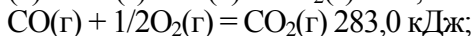
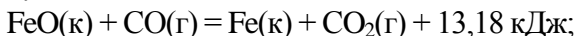
$\Delta H_{\text{р}}^0 > 0$, реакция эндотермическая.

Задачи для самостоятельной работы

Блок А:

1. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если получено 336,1 г железа.

2. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



3. При взаимодействии газообразных сероводорода и оксида углерода (IV) образуются пары воды и сероуглерода $\text{CS}_2(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект в стандартных условиях.

4. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 4,48 л этилена в стандартных условиях.

5. При сгорании 23 г этилового спирта выделилось 622,6 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Блок Д:

1. Тепловой эффект реакции $3\text{N}_2\text{O}_5(\text{г}) + 2\text{NH}_3(\text{г}) = 4\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O(г)}$ равен 878,64 кДж. Вычислите ΔH (N_2O).

2. Определите количество теплоты, которое выделится при взаимодействии 1 моля калия с водой в стандартных условиях.

3. Определите стандартную энтальпию образования сероуглерода CS_2 , если известно, что $\text{CS}_2(\text{ж}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г}) - 1075 \text{ кДж}$.

4. Вычислите тепловые эффекты реакций сгорания 10 г следующих веществ: С (графит), $\text{H}_2(\text{г})$, Р(к), Mg(к) , $\text{H}_2\text{S(г)}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})$.

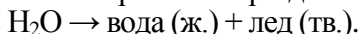
5. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,5 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования Ca(OH)_2 .

Тема 6. Скорость химических реакций и химическое равновесие

Химическая кинетика - наука, изучающая скорость и механизмы протекания химических реакций.

Система – это вещество или совокупность веществ, ограниченных одним объемом.

Фаза – совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела.

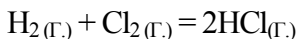


Каждое твердое вещество образует одну фазу.

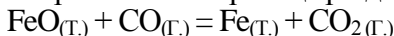
Гомогенная система – состоит из одной фазы.

Гетерогенная система – состоит из нескольких фаз, ограниченных друг от друга поверхностью раздела.

Реакции, протекающие в однофазной системе, называются *гомогенными*.



Реакции, протекающие в многофазных системах, называются *гетерогенными*. Они протекают на границе раздела фаз.



Скорость химической реакции – изменение концентрации реагирующих веществ (С) или продуктов реакции в единицу времени (τ).

$$v = \Delta C / \Delta \tau, \text{ или } v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1}$$

1) Для гомогенных реакций: $C = \frac{n}{V}$, [моль/л];

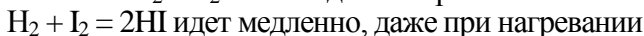
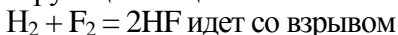
где n - число молей;

V – объём.

$$v_{\text{ГОМОГ.}} = \frac{\Delta n}{\Delta \tau \cdot V} \text{ [моль/л} \cdot \text{с]}$$

На скорость гомогенных реакций влияет:

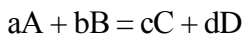
1) Природа реагирующих веществ



2) Концентрация реагирующих веществ

В 1864 году Н.Н. Бекетов сформулировал, а в 1867 году подтвердили норвеж. уч. К. Гульдберг и П. Вааге *закон действующих масс*:

Скорость химической реакции при $T, P = \text{const}$, прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



$$v = k[\text{C}_\text{A}]^a[\text{C}_\text{B}]^b$$

где a, b – стехиометрические коэффициенты,

k – константа скорости реакции,

если $\text{C}_\text{A} = \text{C}_\text{B} = 1$ моль/л, то $v = k$.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры реакции.

Концентрации твердых веществ не входят в уравнения закона действующих масс, $\text{C}_\text{ТВ} = \text{const}$.

Закону действующих масс подчиняются реакции идущие только в одну стадию.

В 1889 году швед. уч. С. Аррениус экспериментально вывел уравнение зависимости константы скорости реакции k от температуры:

$$k = A \cdot e^{-E_\text{a}/RT},$$

где A – множитель, учитывающий, вероятность столкновения молекул;

e – основание натурального логарифма;

R – газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/моль · К);

T – температура, К

E_a – энергия активации.

Энергия активации E_a – это минимальный избыток энергии у молекул, достаточный для того, чтобы при их столкновении произошло взаимодействие, отнесенное к одному молю реагирующих веществ.

3) Температура

Количественную зависимость установил нидер. уч. Я.Х. Вант-Гофф.

Правило Вант-Гоффа:

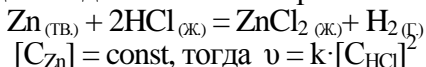
При повышении температуры на каждые 10^0 скорость реакции увеличивается примерно в 2-4 раза.

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \text{или} \quad \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

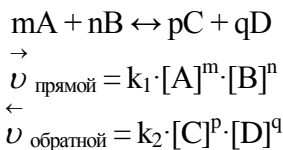
где γ – температурный коэффициент, показывающий во сколько раз увеличивается скорость химической реакции, при повышении температуры на каждые 10^0 .

Скорость гетерогенных реакций зависит от:

1. природы реагирующих веществ;
2. величины поверхности раздела фаз;
3. диффузии жидкого или газообразного вещества к поверхности тв. фазы;
4. концентрации жидкого или газообразного вещества.



Химические реакции, которые при $T, P = \text{const}$ протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, называются *обратимыми*.



Концентрации веществ, при которых устанавливается равновесие, называются *равновесными*, при этом $\vec{v}_{\text{прямой}} = \overset{\leftarrow}{v}_{\text{обратной}}$ тогда:

$$k_1 \cdot [A]^m \cdot [B]^n = k_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q, \text{ тогда}$$
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K_p$$

K_p – это константа равновесия, она не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры.

В 1884 году фр. уч. А. Ле-Шателье было изучено направление смещения равновесия.

Принцип Ле-Шателье:

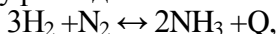
Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия оказывается внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону уменьшения этого воздействия.

Следствия:

1. При повышении температуры, равновесие смещается в сторону эндотермической реакции (т.е. идущей с поглощ. тепла).

2. При увеличении давления, равновесие смещается в сторону меньшего объема (в сторону образования меньшего числа молей).

3. При увеличении концентрации одного из веществ, равновесие смещается в сторону расходования этого вещества.



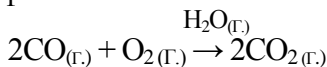
Для увеличения выхода аммиака, необходимо увеличить давление и понизить температуру.

Процесс изменения скорости реакции под воздействием катализаторов называется катализом.

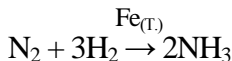
Катализаторами называются вещества, которые изменяют скорость химических реакций, но сами не испытывают химических превращений и остаются в том же количестве.

Каталитическими реакциями называются реакции, в которых скорость химической реакции изменяется за счет введения катализаторов.

Катализ гомогенный - катализатор и реагирующие вещества находятся в одном фазовом состоянии.



Катализ гетерогенный - катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазовых состояниях.



Вопросы для самостоятельной работы

1. Дайте определение понятию скорость химической реакции. В каких единицах она измеряется?

2. Закон действия масс. Приведите примеры уравнений реакций и математического выражения для них закона действия масс.

3. Физический смысл константы скорости химических реакций. От каких факторов она зависит?
4. Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Влияние температуры на скорость химических реакций.
5. Почему часть столкновений между молекулами не приводит к протеканию реакций? Энергия активации.
6. Катализаторы. Как можно объяснить их действие при гомогенном и гетерогенном катализе? Ферментативный катализ.
7. Обратимый и необратимый процессы. Состояние химического равновесия. Вывод константы равновесия в общем виде и на примере конкретной химической реакции. Свободная энергия Гиббса и равновесие.
8. Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Как влияет изменение давления, температуры к концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия в гомогенных и гетерогенных системах?
9. Как влияет изменение температуры на химическое равновесие в экзотермических и эндотермических реакциях? Связь константы равновесия с термодинамическими функциями.

Лабораторная работа № 4 Влияние различных факторов на скорость химических реакций

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

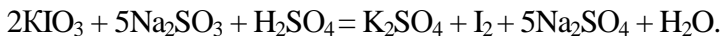
Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Для проведения опыта заранее приготавливаются два раствора, каждый из которых наливается в отдельную бюретку для взятия точного объема (в третьей бюретке - вода для изменения исходной концентрации):

1-й раствор – смесь сульфита натрия Na_2SO_3 , H_2SO_4 и крахмала;

2-й раствор – раствор иодата калия KIO_3 .

При взаимодействии иодата калия с сульфитом натрия в кислой среде протекает реакция с образованием свободного иода (обнаруживается крахмалом):



Опыт заключается в практическом определении зависимости времени протекания реакции ($\Delta \tau$) от изменения концентрации иодата калия (KIO_3) при постоянной концентрации сульфита натрия.

Порядок проведения опыта:

1. В четыре пробирки налейте по 3 мл 1-го раствора (Na_2SO_3).
2. В четырех других пробирках приготовьте растворы KIO_3 различных относительных концентраций (табл. 3).
3. Практически определите отрезки времени ($\Delta \tau$) от момента сливания подготовленных растворов (Na_2SO_3 и KIO_3) до появления синего окрашивания крахмала (уже добавлен в раствор Na_2SO_3) иодом.
4. Результаты наблюдений занесите в табл.3.

Таблица 3

Влияние концентрации иодата калия
на условную скорость реакции

№ п/п	Объем, мл			Относи- тельная концентра- ция иодата калия	Время про- текания ре- акции $\Delta \tau$, с	Условная скорость реакции $V = \frac{1}{\Delta \tau}$
	1-й раствор	2-й раствор				
	Na_2SO_3	KIO_3	H_2O			
1	3	2	6	0,25		
2	3	4	4	0,50		
3	3	6	2	0,75		
4	3	8	-	1,00		

На миллиметровой бумаге постройте график зависимости V (ось ординат) от C (ось абсцисс).

Масштаб следует выбирать таким образом, чтобы наибольшие значения величин по оси ординат и абсцисс находились на расстоянии не менее 8 см от начала координат.

В соответствии с законом действия масс зависимость скорости от концентрации должна выражаться прямой линией, прохо-

дущей через начало координат (рис. 2).

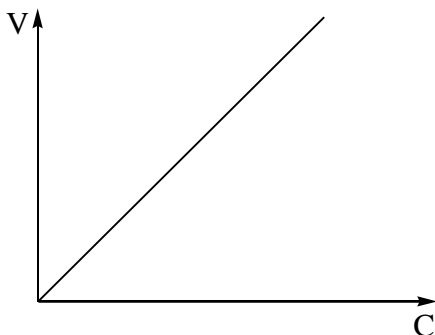
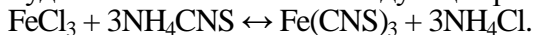


Рис. 2. Зависимость скорости V (ось ординат) реакции от концентрации C (ось абсцисс) реагирующих веществ

Опыт 2. Смещение химического равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ.

Для опыта удобно воспользоваться следующей реакцией:



Из веществ этой системы $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ интенсивно окрашен в красный цвет, в то время как разбавленные растворы FeCl_3 окрашены в желтый цвет, а растворы NH_4CNS и NH_4Cl бесцветны. Поэтому всякое изменение концентрации $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ сказывается на окраске. Это позволяет наблюдать, в каком направлении сдвигается равновесие при изменении концентрации реагирующих веществ.

Для проведения опыта налейте в стакан около 30-40 мл воды и добавьте точно по одной или две капли NH_4CNS и FeCl_3 , раствор должен иметь светло-красный цвет (если раствор темно-красный, можно разбавить водой).

Разлейте полученный раствор в пробирки (их четыре). В первую добавьте две капли FeCl_3 , во вторую - две капли NH_4CNS , в третью насыпьте сухой соли NH_4Cl . Перемешайте содержимое стеклянной палочкой.

Наблюдения занесите в табл.4.

Таблица 4

№ пробирки	Добавка	Наблюдения
1 (контрольная)	—	
2	+ FeCl ₃	
3	+ NH ₄ CNS	
4	+ NH ₄ Cl	

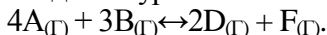
Контрольные вопросы и задания к опыту:

1. Составьте уравнение обратимой реакции и уравнение константы равновесия.

2. Как изменится интенсивность окраски в этих пробирках по сравнению с контрольной? Дайте объяснения, исходя из уравнения константы равновесия. В какую сторону сместилось равновесие?

Решение типовых задач

Пример 1. Реакция идет по уравнению:



Исходные концентрации реагентов были:

$$C_A^{(исх)} = 2 \text{ моль/л}, C_B^{(исх)} = 1,5 \text{ моль/л}.$$

Равновесие в системе наступает, когда израсходуется 60% вещества А. Определить:

- константу равновесия процесса;
- как и во сколько раз изменится начальная скорость прямой реакции к моменту наступления равновесия;
- как изменятся скорости прямой и обратной реакций при уменьшении давления в 2 раза и куда при этом сместится равновесие;

Решение:

$$a) K_c = \frac{[D]^2 \cdot [F]}{[A]^4 \cdot [B]^3},$$

находим равновесные концентрации участников реакции

$$C_A^{(изр)} = 0,6 \cdot 2 = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[A] = C_A^{(исх)} - C_A^{(изр)} = 2 - 0,6 \cdot 2 = 0,8 \text{ моль/л};$$

$$[B] = C_B^{(исх)} - C_B^{(изр)}; \text{ на } 4C_A^{(изр)} \text{ надо } 3C_B^{(изр)};$$

$$C_B^{(изр)} = \frac{3}{4} C_A^{(изр)}.$$

$$[B] = 1,5 - \frac{3}{4} (0,6 \cdot 2) = 1,5 - 0,9 = 0,6 \text{ моль/л.}$$

Из четырех $C_A^{(изр)}$ получается два $[D]$,

$$\text{поэтому } [D] = \frac{1}{2} C_A^{(изр)} = \frac{1}{2} \cdot 1,2 = 0,6 \text{ моль/л.}$$

$$[F] = \frac{1}{2} [D] = \frac{1}{2} \cdot 0,6 = 0,3 \text{ моль/л.}$$

Зная равновесные концентрации $[A] = 0,8$; $[B] = 0,6$; $[D] = 0,6$; $[F] = 0,3$, находим величину константы равновесия:

$$K_c = \frac{[D]^2 \cdot [F]}{[A]^4 \cdot [B]^3} = \frac{(0,6)^2 \cdot 0,3}{(0,8)^4 \cdot (0,6)^3} = 1,22.$$

б) находим начальную скорость прямой реакции по закону действующих масс ($V = k C_A^4 \cdot C_B^3$):

$$V_{нач} = k(C_A^{исх})^4 \cdot (C_B^{исх})^3 = k(2)^4 \cdot (1,5)^3 = 64k.$$

Находим скорость этой реакции в состоянии равновесия:

$$V_{(p)} = k[A]^4 \cdot [B]^3 = k(0,8)^4 \cdot (0,6)^3 = 0,8856k,$$

$$\frac{V_{нач}}{V_p} = \frac{64k}{0,8856k} = 72 \text{ раза}.$$

в) уменьшение давления для газов означает уменьшение их концентраций, следовательно

$V_{пр} = k \left[\frac{1}{2} A \right] \cdot \left[\frac{1}{2} B \right] = \left(\frac{1}{2} \right)^7 k[A]^4[B]^3 = \frac{V}{128}$, где $V_{пр}$ – скорость прямой реакции,

$V_{обр} = k \left[\frac{1}{2} D \right] \cdot \left[\frac{1}{2} F \right] = \left(\frac{1}{2} \right)^3 k[D]^4[F] = \frac{V}{8}$, где $V_{обр}$ – скорость обратной реакции.

Равновесие в системе сдвигается влево – в сторону большего объема, так как уменьшение давления аналогично увеличению объема.

Ответ:

а) $K_p = 1,22$,

б) скорость прямой реакции в состоянии равновесия в 72 раза меньше, чем в начальный момент времени.

в) при уменьшении давления в 2 раза скорость прямой реакции уменьшается в 128 раз, а скорость обратной – в 8 раз.

Пример 2. Реакция при 20°C идет со скоростью $V_{(20)} = 2,4$ к, а при 80°C - со скоростью $V_{(80)} = 1240$ к.

Определить:

- температурный коэффициент скорости реакции (γ);
- за какое время пройдет эта реакция при 20°C и 50°C, если при 80°C она проходит за $\tau_{(80)} = 10$ с.

Решение:

а) в соответствии с правилом Вант-Гоффа $\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$,

$$\frac{V_{80}}{V_{20}} = \gamma^{\frac{80-20}{10}} = \gamma^6 = \frac{1240}{2,4} = 518; \quad \gamma^6 = 518,$$

в логарифмической форме

$$6 \lg(\gamma) = \lg 518 = 2,714; \lg(\gamma) = \frac{2,714}{6} = 0,45.$$

По таблице антилогарифмов находим $\gamma = 2,83$.

Ответ: а) $\gamma = 2,83$;

б) так как время протекания реакции обратно пропорционально скорости, то при 20°C реакция будет идти в $(1240:2,14) 518$ раз дольше, чем при 80°C, т.е. $\tau_{20} = 518$, $\tau_{80} = 518 \cdot 10 = 5180$ с = 1 ч 26 мин 20 с.

$$\frac{\tau_{50}}{\tau_{80}} = \frac{V_{80}}{V_{20}} = (2,83) = \frac{80-50}{10} = 2,83^3 = 22,7(\text{раза});$$

$$\tau_{50} = 22,7 \times, \quad \tau_{80} = 22,7 \cdot 10 = 227 \text{ с} = 3 \text{ мин } 47 \text{ с.}$$

Ответ: б) эта реакция, протекающая при 80°C за 10 с, при 50°C будет идти 3 мин 47 с, а при 20°C – 1ч 26 мин 20с.

Задачи для самостоятельной работы

Блок А:

1. Выразите математически скорость следующих реакций, протекающих в гомогенной среде:

- а) $A + B \leftrightarrow AB$; г) $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$.
б) $A + 2B \leftrightarrow AB_2$; д) $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$.
в) $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$;

2. Напишите выражения констант равновесия для следующих обратимых реакций:

- а) $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$; в) $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$;
б) $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$; г) $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$.

3. Как повлияет изменение температуры и давления на системы:

- а) $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$, $\Delta H_{298}^0 = -46,36$ кДж/моль;
б) $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$, $\Delta H_{298}^0 = 10,97$ кДж/моль.

4. Реакция протекает по уравнению $A_2 + B_2 \leftrightarrow 2AB$. Определите константу равновесия, если равновесные концентрации равны: $[A_2] = 0,2$ моль/л, $[B_2] = 0,3$ моль/л, $[AB] = 0,25$ моль/л.

5. Реакция протекает по уравнению $A + B \leftrightarrow 2C$. Константа равновесия равна 4. Определите равновесные концентрации веществ, если исходные концентрации равны (моль/л): $C_A = 5$; $C_B = 4$.

6. Как изменится скорость реакции $2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2$, если увеличить концентрацию NO_2 в 2 раза; одновременно увеличить в 3 раза концентрации NO и O_2 ?

7. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если увеличить температуру на $30^\circ C$, а температурный коэффициент скорости равен 2?

8. Во сколько раз реакция горения в чистом кислороде протекает быстрее, чем в воздухе?

9. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 10 до $100^\circ C$, если температурный коэффициент равен 2?

10. Как изменится скорость реакции между сернистым ангидридом и кислородом $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$, если уменьшить объем газовой смеси в 3 раза?

11. Температурный коэффициент равен 2. Как и во сколько раз изменится скорость данной реакции при охлаждении системы от 100 до $60^\circ C$?

12. Куда сместится равновесие реакции при повышении

температуры и давления:

- а) $\text{CO}_2(\text{газ}) + \text{C}(\text{тв}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{газ})$;
- б) $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{газ})$?

Блок Д:

1. Равновесие реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = 0,03$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,03$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 0,01$ моль/л. Вычислите константу равновесия.

2. Как изменится скорость реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$, протекающей в закрытом сосуде, если уменьшить объем газовой смеси в 4 раза?

3. Почему изменение давления в 2 раза смещает равновесие реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ и не смещает равновесия реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$? Докажите это расчетом, вычислив изменение скоростей прямых и обратных реакций при повышении давления в 2 раза.

4. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить температуру на 30°C , а температурный коэффициент равен 3?

5. Равновесие реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ при некоторой температуре установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}_2] = 0,1$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л, $[\text{NO}] = 0,2$ моль/л. Укажите первоначальную концентрацию окиси азота.

6. Напишите выражения констант равновесия для следующих систем:

- а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{пар})$;
- б) $\text{CO}_2 + \text{C}(\text{тв}) \leftrightarrow 2\text{CO}$;
- в) $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2$.

7. Экзотермическая реакция (оптимальный режим) протекает при температуре 190°C за 10 мин. Через сколько минут она закончится, если температуру повысить до 220°C , а температурный коэффициент равен 3?

8. Реакция восстановления двуокиси углерода углем выражается уравнением $\text{CO}_2 + \text{C}_{\text{тв}} \leftrightarrow 2\text{CO}$. Нарушится ли равновесие при повышении давления? Написать выражение для константы равновесия.

9. Константа равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ равна 0,1 при температуре 400°C . Равновесные концентрации $[\text{H}_2] = 0,2$ моль/л, $[\text{NH}_3] = 0,08$ моль/л. Вычислить равновесную концентрацию азота.

10. Система $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ находится в равновесии. Куда

сдвинется равновесие при увеличении давления?

11. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в равновесной системе $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ с увеличением объема газовой смеси в 3 раза?

12. При температуре 150°C реакция заканчивается в 16 мин. Если температурный коэффициент реакции равен 2, через сколько минут закончилась бы эта же реакция при температуре 200°C? Процесс эндотермический.

13. Равновесие реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ: $[H_2] = 0,25$ моль/л, $[I_2] = 0,05$ моль/л, $[HI] = 0,9$ моль/л. Определите исходные концентрации иода и водорода.

14. Газовая смесь состоит из водорода и хлора. Реакция идет по уравнению: $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$. Как изменится скорость реакции, если давление газовой смеси увеличить в 3 раза?

Раздел 4. СТРОЕНИЕ АТОМА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Тема 7. Строение атома. Периодически закон Д.И. Менделеева

Вопросы для подготовки к семинару

1. Основные положения современной квантово-механической теории строения атома
 2. Строение электронной оболочки атома. Квантовые числа, их определение, буквенные обозначения и числовые значения.
 3. Принцип Паули и вытекающие из него 2 следствия.
 4. Правило Гунда. Пример.
 5. Условная запись распределения электронов по двум квантовым числам.
 6. Порядок заполнения электронами уровней и подуровней в атоме (принцип наименьшей энергии, правила Клечковского).
 7. Понятие «полные», «неполные» электронные аналоги.
- Примеры.
8. Явление проскока электронов. Примеры.
 9. Чему равно максимальное количество электронов на последнем энергетическом уровне?

10. Классическая и современная формулировки периодического закона Д.И. Менделеева.

11. Закон Мозли. Физический смысл порядкового номера элемента.

12. Определение периода. Формулы подсчета длины четного и нечетного периодов.

13. s-, p-, d-, f-элементы, их определение и подсчет количества в системе Менделеева.

14. Валентность элементов в нормальном и возбужденном состояниях. Максимальная валентность. У каких элементов она не достигает номера группы? Примеры.

15. Металлы и неметаллы. Их положение в системе Д.И. Менделеева.

16. Энергия ионизации. Какие свойства она характеризует?

17. Энергия сродства к электрону. Какие свойства элементов она характеризует?

18. Понятие об электроотрицательности. Какие свойства элементов характеризует?

19. Периодичность изменения свойств элементов в периодах и группах периодической системы Д.И. Менделеева. Причина периодичности химических свойств элементов.



Рис. 3. Взаимосвязь между основными понятиями по теме: «Строение атома. Периодически закон Д.И. Менделеева»

Решение типовых задач

Пример 1. Написать электронную формулу атома гелия.

Решение: Главное квантовое число $n = 1$, орбитальное число $l = n - 1 = 0$, что отвечает s-состоянию. Таким образом, электронная формула атома гелия (He) $1s^2$, где индекс 2 указывает на число электронов, находящихся на 1s орбитали.

Пример 2. Написать электронную формулу иона Mg^{2+} .

Решение: Атом магния имеет электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, отдавая 2 электрона с подуровня $3s^2$, атом магния превращается в ион $Mg^{2+} - 2e \rightarrow Mg^{2+}$.

Электронная формула иона Mg^{2+} $1s^2 2s^2 2p^6$.

Пример 3. Написать электронную формулу атома железа. Как распределяются в нем электроны d-подуровня, какова высшая валентность железа?

Решение: В зависимости от значения n электроны в атоме железа по слоям K, L, M, N распределяются так: 2, 8, 14, 2 (заряд ядра атома равен 26). Электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Энергетически наиболее выгодное распределение d-электронов



При возбуждении $4s^2$ подуровня один s-электрон переходит на 4p-подуровень, общее число неспаренных электронов равно 6, что и соответствует высшей валентности железа.

Задачи для самостоятельной работы

Блок А

1. Написать электронные формулы атомов с порядковыми номерами 7, 16, 24, 25. С точки зрения строения атома объяснить понятия «полные», «неполные» аналоги.

2. Написать электронные формулы атомов кремния и титана. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

3. Написать электронные формулы атомов с порядковыми номерами 10 и 22. К какому электронному семейству (по форми-

рующемуся электронному слою) относится каждый из этих элементов?

4. Каковы электронные формулы атомов радия и германия? Сколько неспаренных электронов имеет каждый из этих атомов? Объяснить переменность валентности германия с помощью постулата о возбуждении атомов.

5. Написать электронные формулы атомов азота и серы. Сколько неспаренных электронов имеет каждый из этих атомов? Какие спин-валентности может иметь атом серы?

6. Написать электронные формулы атомов марганца и мышьяка. Какое правило используют для определения количества неспаренных электронов у каждого из этих атомов?

7. Назовите атомы d-элементов, у которых наблюдается провал s-электронов на d-подуровень.

9. Составить электронные формулы атомов скандия и галлия. Являются ли они аналогами?

10. Найти в периодической системе элементы, электронная формула которых np^3 . Напишите их химические знаки и полную формулу одного из этих элементов.

Блок Д

1. Найти в периодической системе элемент, в атоме которого завершается заполнение электронами третьего квантового уровня. Написать полную электронную формулу атомов этого элемента.

2. Написать электронную формулу атома кобальта и иона Co^{2+}

3. Написать электронную формулу атома хрома и ионов Cr^{3+} и Cr^{+6} .

4. Найти в периодической системе элемент, в атоме которого завершается заполнение электронами второго квантового уровня. Написать электронную формулу атома этого элемента.

5. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном квантовом числе $l=0, 1, 2, 3$?

6. Какие элементы в периодической системе называются s, p, d, f-элементами? Привести примеры.

7. Какие значения могут принимать квантовые числа, характеризующие состояние электронов в атоме?

8. Строение электронного слоя атома одного элемента $3d^5 4s^2$, а другого - $4s^2 4p^5$. Написать полные электронные формулы

этих элементов. В каком случае будет наблюдаться аналогия в свойствах данных элементов?

9. Принцип наименьшей энергии. Объяснить порядок формирования подуровней: а) $3d$ и $4s$; б) $3d$ и $4p$.

10. Какой подуровень заполняется в атоме после заполнения подуровней $5p$ и $5d$?

Тема 8. Химическая связь

Вопросы для подготовки к семинару

1. Периодичность свойств элементов: энергия и потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

2. В чем сущность метода валентных связей (ВС)?

3. Свойства ковалентной связи: насыщенность, направленность, поляризуемость.

4. Полярность ковалентной связи. Полярные и неполярные молекулы. Ионная связь.

5. Донорно-акцепторный механизм образования связи.

6. Водородная связь. Биологическое значение водородной связи.

7. Метод молекулярных орбиталей (МО), кратность связи в МО, энергетические диаграммы.

8. Гибридизация атомных орбиталей. Пространственное расположение атомов и молекул.



Рис. 4. Взаимосвязь между основными понятиями по теме: «Химическая связь»

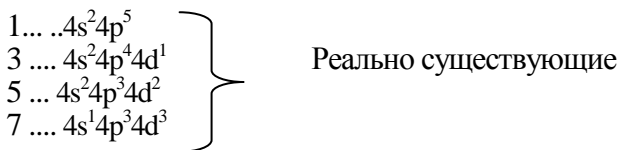
Решение типовых задач

Пример 1. Какую ковалентность может проявлять бром в своих соединениях?

Решение: Электронная формула атома брома $4s^2 4p^5$. Ковалентность определяется числом неспаренных электронов (по методу ВС). Ковалентность равна 1. Но бром может проявлять ковалентность, равную 3 и выше. У атома брома есть свободные d-орбитали на четвертом энергетическом уровне. При переходе одного из p-электронов на d-подуровень в неспаренном состоянии окажутся три электрона. При переводе второго p-электрона в возбужденное состояние в неспаренном состоянии окажутся пять электронов. Ковалентность, равную семи, можно объяснить теоретически, но такое состояние неизвестно.

4s	4p	4p	4p	4d	4d	4d	4d	4d
↑↓	↑↓	↑↓	↑					

Электронные формулы брома, соответствующие значениям ковалентности:



Пример 2. Какая из связей Н - N, Н - S, Н - Те, Н - Li является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако в каждом из приведенных примеров?

Решение: Чтобы определить характер связи, необходимо найти разность относительных электроотрицательностей ($\Delta OЭО$) в приведенных парах, используя табличные данные (прилож. 18):

- а) $\Delta OЭО \text{ Н - N} = 3,0 - 2,1 = 0,9$;
- б) $\Delta OЭО \text{ Н - S} = 2,5 - 2,1 = 0,4$;
- в) $\Delta OЭО \text{ Н - Те} = 2,1 - 2,1 = 0,0$;
- г) $\Delta OЭО \text{ Н - Li} = 2,1 - 1,0 = 1,1$.

Чем больше разность электроотрицательностей, тем более полярна связь. Наиболее полярна связь Н - Li. Молекулярное электронное облако смещается в сторону с большей электроотрицательностью, т.е. к азоту в первом примере $\text{Н} \rightarrow \text{N}$; к сере $\text{Н} \rightarrow \text{S}$; к

водороду $H \rightarrow Li$. Молекулярное электронное облако находится на одинаковом расстоянии от H и от Te .

Задачи для самостоятельной работы

Блок А

1. Исходя из метода ковалентных связей, сделайте вывод о возможных валентностях марганца, кобальта в нормальном и возбужденном состояниях.

2. Образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. Приведите примеры соединений, объясните механизм их образования.

3. Приведите примеры молекул, в атомах которых наблюдается sp^2 -гибридизация. Какова структура этих молекул?

4. sp^3 -гибридизация атомных орбиталей. Приведите примеры молекул, в атомах которых наблюдается sp^3 -гибридизация. Какова структура этих молекул?

5. Что называется электрическим моментом диполя молекулы? Какая из молекул H_2O , H_2S , H_2Se имеет наибольший дипольный момент?

6. Как с помощью электроотрицательности объясните последовательность в изменении дипольных моментов молекул HF , HBr , HI ?

7. В каком направлении будет меняться характер химической связи по ряду $NaCl \rightarrow MgCl_2 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow SiCl_4 \rightarrow PCl_5 \rightarrow SCl_2 \rightarrow Cl_2$?

8. В каких фторидах связь элемент - фтор будет носить ионный характер: NaF , AlF_3 , CF_4 , BaF_2 , NF_3 , F_2O ?

9. Какая из связей $Ca - H$, $C - S$, $I - Cl$ является наиболее полярной? К какому из атомов смещено молекулярное электронное облако?

10. Какую форму могут иметь трехатомные молекулы типа AB_2 ? Рассмотрите на примерах молекул $BeCl_2$, $ZnBr_2$, CO_2 , H_2O .

Блок Д

1. Напишите электронные формулы фтора и хлора и определить возможные валентности этих элементов в нормальном и возбужденном состояниях.

2. Какую ковалентную связь называют σ -связью, какую π -связью? Ответ подтвердите конкретным примером.

3. sp^1 -гибридизация. Приведите примеры молекул, при образовании которых происходит sp^1 -гибридизация атомных орбиталей. Какова структура этих молекул?

4. Определите тип химической связи между атомами в молекулах CH_4 , H_2S . Какова структура этих молекул? В какой из них наблюдается гибридизация атомных орбиталей?

5. В каком из приведенных соединений LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 связь Э-Ф больше приближается к ковалентной?

6. Какие электроны (P_x , P_y , P_z) участвуют в образовании σ - и π -связей в молекуле азота?

7. Объяснить образование химической связи в молекуле воды. Чем объяснить отличие валентного угла в воде ($104,5^\circ$) от прямого?

8. Как образуются химические связи в молекулах NH_3 и BCl_3 , какова структура этих молекул?

9. Разместить электроны на молекулярных орбиталях в молекуле N_2 . Изобразить схему образования орбиталей в молекуле из атомов азота.

10. Определить типы химической связи H_2O , H_3O^+ , NH_4^+ , HNO_3 , O_2 , CO , CO_2 .

Раздел 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

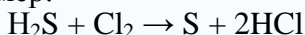
Тема 9. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции – это химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, реализующихся путём перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.

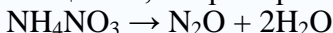
В процессе окислительно-восстановительной реакции восстановитель отдаёт электроны, то есть *окисляется*; окислитель присоединяет электроны, то есть *восстанавливается*. Причём любая окислительно-восстановительная реакция представляет собой единство двух противоположных превращений – окисления и восстановления, происходящих одновременно и без отрыва одного от другого (прилож. 19, 20).

Виды окислительно-восстановительных реакций:

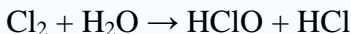
1. межмолекулярные – реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах разных веществ, например:



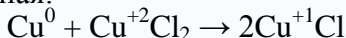
2. внутримолекулярные – реакции, в которых окисляющиеся и восстанавливающиеся атомы находятся в молекулах одного и того же вещества, например:



3. диспропорционирование – реакции, в которых атомы с промежуточной степенью окисления превращаются в эквимольную смесь атомов с более высокой и более низкой степенями окисления:



4. компропорционирование – в исходных веществах разная степень окисления одного и того же элемента, в продуктах – промежуточная:



Степень окисления элемента в соединении определяют в соответствии со следующими правилами: 1) степень окисления элемента в простом веществе равна нулю; 2) алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в молекуле равна нулю; 3) алгебраическая сумма всех степеней окисления атомов в сложном ионе, а также степень окисления элемента в простом одноатомном ионе равна заряду иона; 4) отрицательную степень окисления проявляют в соединении атомы элемента, имеющего наибольшую электроотрицательность; 5) максимально возможная (положительная) степень окисления элемента соответствует номеру группы, в которой расположен элемент в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

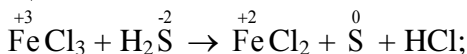
Метод электронного баланса обычно используют для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих между газами, твердыми веществами и в расплавах.

Последовательность операций следующая:

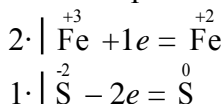
1. Записывают формулы реагентов и продуктов реакции в молекулярном виде:



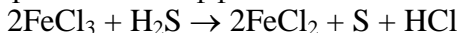
2. Определяют степени окисления атомов, меняющих ее в процессе реакции:



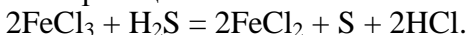
3. По изменению степеней окисления устанавливают число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем, и составляют электронный баланс с учетом принципа равенства числа отдаваемых и принимаемых электронов:



4. Множители электронного баланса записывают в уравнение окислительно-восстановительной реакции как основные стехиометрические коэффициенты:

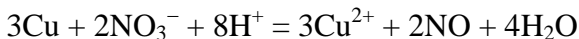
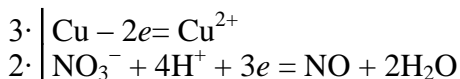
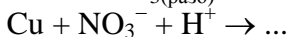
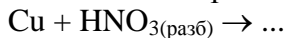


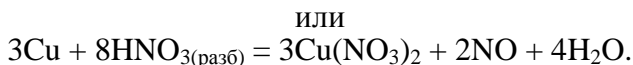
5. Подбирают стехиометрические коэффициенты остальных участников реакции:



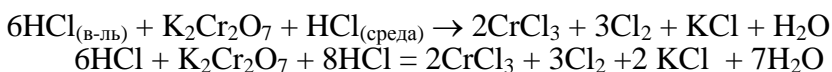
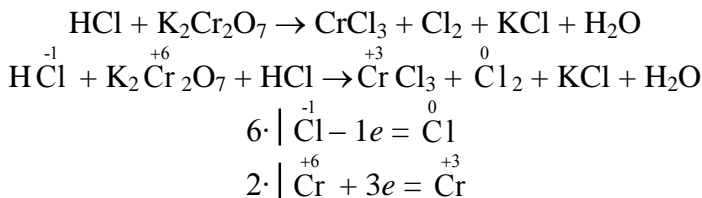
При составлении уравнений следует учитывать, что окислитель (или восстановитель) могут расходоваться не только в основной окислительно-восстановительной реакции, но и при связывании образующихся продуктов реакции, т.е. выступать в роли среды и солеобразователя.

Пример 1. Окислитель является реакционной средой:





Пример 2. Восстановитель является реакционной средой:



или



При расчете количественных, массовых и объемных соотношений участников окислительно-восстановительных реакций, используют основные стехиометрические законы химии, и, в частности, закон эквивалентов, учитывая, что число эквивалентности окислителя равно числу электронов, которые принимает одна формульная единица окислителя, а число эквивалентности восстановителя равно числу электронов, которые отдает одна формульная единица восстановителя.

Вопросы для самостоятельной работы

1. Дайте определение понятию степень окисления. Сравните понятия степень окисления и валентность.
2. Какие окислительные числа имеют кислород, водород в свободном состоянии, в соединениях? Приведите примеры.
3. Окисление, восстановление.
4. Важнейшие окислители, восстановители.
5. Типы окислительно-восстановительных реакций.
6. Влияние реакций среды на окислительно-восстановительные реакции.

Лабораторная работа № 5

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР)

Цель: практически наблюдать ОВР и овладеть методом электронного баланса для составления химических уравнений.

Порядок выполнения опытов

1. Записать схему реакции (схемы приведены ниже).
2. Осуществить реакцию практически (см. описание каждой реакции).
3. Уравнять ОВР методом электронного баланса.
4. Получить сокращенное ионное уравнение и записать наблюдения.

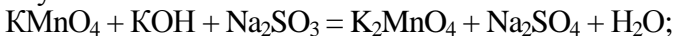
Опыт 1. Влияние среды раствора на окислительные способности перманганата калия (KMnO_4).

В зависимости от среды перманганат-ион (ион MnO_4^-), окрашивающий раствор в фиолетовый цвет, восстанавливается до:

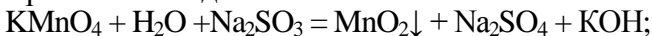
- а) в щелочной среде – MnO_4^{2-} , окрашивающего раствор в зеленый цвет;
- б) в нейтральной среде – MnO_2 , бурого осадка;
- в) в кислой среде – Mn^{2+} , не окрашивающего водный раствор, т.е. изменение заряда иона можно увидеть по изменению окраски раствора Mn^{+7} (входит в состав иона MnO MnO_4^-).

Последовательность проведения реакций:

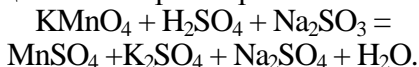
а) в пробирку налейте 1-2 мл раствора KMnO_4 , 1-2 мл концентрированного раствора KOH и по каплям добавляйте свежеприготовленный раствор Na_2SO_3 до перехода малиновой окраски раствора в зеленую.



б) в пробирку налейте 1-2 мл KMnO_4 , 1-2 мл H_2O и раствор Na_2SO_3 до образования осадка.



в) в пробирку налейте 1-2 мл KMnO_4 , 1-2 мл H_2SO_4 и раствор Na_2SO_3 до обесцвечивания раствора.



Опыт 2. Окислительно-восстановительные способности перекиси водорода (H_2O_2).

Внимание! Перекись водорода при обращении требует повышенной осторожности, так как вспенивает растворы.

В составе H_2O_2 кислородный атом находится в промежуточной степени окисления (-1). Этим обусловлена окислительная или восстановительная способность H_2O_2 в зависимости от реагента-партнера.

Опыт 2а. Окисление перекиси водорода перманганатом калия.

В пробирку налейте 1-2 мл KMnO_4 , 1-2 мл H_2SO_4 и добавьте по каплям перекись водорода до обесцвечивания раствора.

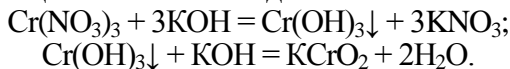


Опыт 2б. Восстановление перекиси водорода хромит-ионом.

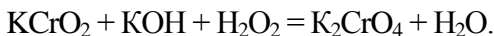
В опыте используется способность ионов хрома по-разному окрашивать раствор в зависимости от степени окисления. Cr^{+3} (входит в состав хромит-иона CrO_2^-) окрашивает раствор в сине-зеленый цвет, а Cr^{+6} (входит в состав хромат-иона CrO_4^{2-} или бихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) соответственно окрашивает раствор в желтый или оранжевый цвет.

Последовательность выполнения опыта:

1. Получите раствор хромита, используя амфотерность $\text{Cr}(\text{OH})_3$, для чего в пробирку налейте 1-2 мл раствора нитрата хрома (III) и добавьте концентрированный раствор KOH до растворения появляющегося сначала осадка.



2. Проведите ОВР, для чего к полученному раствору хромита калия добавьте 4-5 капель перекиси водорода и нагрейте раствор до кипения.



Запишите наблюдения и все реакции опыта в ионном виде.

Задачи для самостоятельной работы

Блок А

1. В каком из перечисленных соединений степень окисления марганца равна +4: H_2MnO_4 ; HMnO_4 ; H_2MnO_3 ; MnO_3 .

2. В каком из указанных процессов происходит понижение степени окисления элементов: $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}_4^-$; $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2$; $\text{CuS} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4$; $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_3^-$.

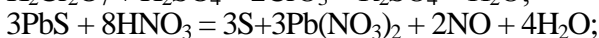
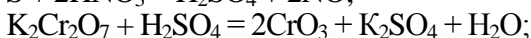
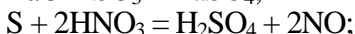
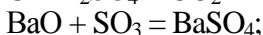
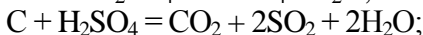
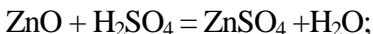
3. В каком из указанных процессов происходит повышение степени окисления элементов: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$; $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^-$; $2\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Cl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^-$; $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$; $2\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}_2$.

4. Какие из перечисленных ионов могут играть роль окислителей и почему: Cu^{2+} ; S^{2-} ; Br^- ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Cl^- ; ClO_4^- ; MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; CrO_4^{2-} ; NO_3^- .

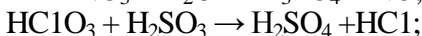
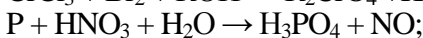
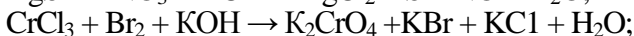
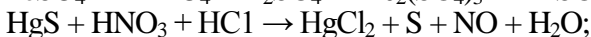
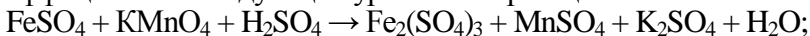
5. Какие из перечисленных соединений могут быть восстановителями и почему? HNO_3 , H_2S , NH_3 , HNO_2 , H_2SO_4 , H_2SO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 .

10. Какие из перечисленных соединений могут быть окислителями и почему? H_3PO_4 , MnO_2 , PH_3 , CO , HNO_2 , H_2O_2 , O_2 , H_2 , H_2S .

11. Какие из перечисленных уравнений реакций являются окислительно-восстановительными и почему?



12. Пользуясь электронными уравнениями, подберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций:



Определите молярные массы эквивалентов окислителей, восстановителей в данных реакциях.

Блок Д

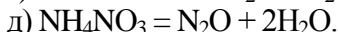
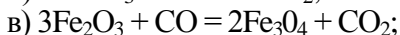
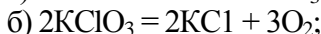
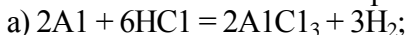
1. В каком из перечисленных соединений степень окисления хлора равна +1: HClO_4 ; KClO_3 ; KClO ; KCl ?

2. В каком из указанных процессов происходит окисление элементов: $\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$; $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$; $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_4^+$; $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{IO}_3^-$; $2\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2$; $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$.

3. В каком из указанных процессов происходит восстановительный процесс: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^{+6}$; $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$; $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2$; $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$.

4. Какие из веществ: а) HNO_3 ; б) NH_3 ; в) HNO_2 ; г) H_2SO_4 ; д) H_2SO_3 ; е) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ могут быть восстановителями и почему?

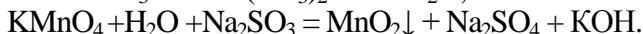
5. Укажите окислитель, восстановитель и определите тип окислительно-восстановительной реакции:



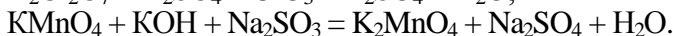
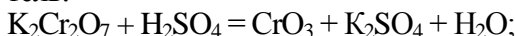
6. Определите степень окисления азота в следующих соединениях: N_2H_4 , NH_3 , N_2O , KNO_3 .

7. Определите заряд иона висмута в составе сложного иона: $(\text{BiO}_2)^+$; $(\text{BiO}_3)^+$.

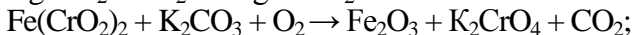
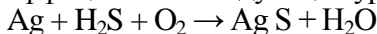
8. Расставьте коэффициенты в полученных уравнениях методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель:

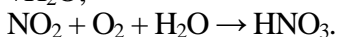
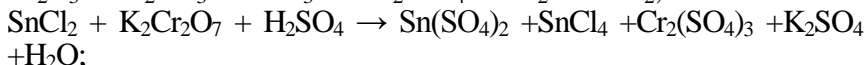
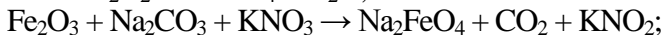
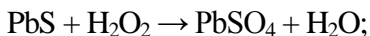


9. Расставьте коэффициенты в полученных уравнениях методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель:



10. Пользуясь электронными уравнениями, выберите коэффициенты в следующих уравнениях реакций:





Определите молярные массы эквивалентов окислителей, восстановителей в данных реакциях.

Раздел 6. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тема 10. Комплексные соединения

Комплексное соединение – химическое вещество, в состав которого входят комплексные частицы.

Комплексная частица – сложная частица, способная к самостоятельному существованию в кристалле или растворе, образованная из других, более простых частиц, также способных к самостоятельному существованию.

Например, гидратированный ион меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – комплексная частица, так как она реально существует в растворах и некоторых кристаллогидратах, образована из ионов Cu^{2+} и молекул H_2O , молекулы воды – реально существующие молекулы, а ионы Cu^{2+} существуют в кристаллах многих соединений меди. Напротив, ион SO_4^{2-} не является комплексной частицей, так как, хоть ионы O^{2-} в кристаллах встречаются, ион S^{6+} в химических системах не существует.

Примеры других комплексных частиц: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Вместе с тем к комплексным частицам относят ионы NH_4^+ и H_3O^+ , хотя ионы H^+ в химических системах не существуют.

По заряду комплексные частицы могут быть катионами, анионами, а также нейтральными молекулами. Комплексные соединения, включающие такие частицы, могут относиться к различным классам химических веществ (кислотам, основаниям, солям). Примеры: $(\text{H}_3\text{O})[\text{AuCl}_4]$ – кислота, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – основание, NH_4Cl и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – соли.

Комплексообразователь – центральный атом комплексной частицы.

Обычно комплексообразователь – атом элемента, образующего металл, но это может быть и атом кислорода, азота, серы, йо-

да и других элементов, образующих неметаллы. Степень окисления комплексообразователя может быть положительной, отрицательной или равной нулю; при образовании комплексного соединения из более простых веществ она не меняется.

Лиганды – атомы или изолированные группы атомов, располагающиеся вокруг комплексообразователя.

Лигандами могут быть частицы, до образования комплексного соединения представлявшие собой молекулы (H_2O , CO , NH_3 и др.), анионы (OH^- , Cl^- , PO_4^{3-} и др.), а также катион водорода. Различают *унидентатные* или монодентатные лиганды (связанные с центральным атомом через один из своих атомов, то есть, одной σ -связью), *бидентатные* (связанные с центральным атомом через два своих атома, то есть, двумя σ -связями), *тридентатные* и т. д.

Координационное число (КЧ) – число σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

Если лиганды унидентатные, то координационное число равно числу таких лигандов.

КЧ зависит от электронного строения центрального атома, от его степени окисления, размеров центрального атома и лигандов, условий образования комплексного соединения, температуры и других факторов. КЧ может принимать значения от 2 до 12. Чаще всего оно равно шести, несколько реже – четырем.

Существуют комплексные частицы и с несколькими центральными атомами.

Внутренняя сфера комплексного соединения – центральный атом со связанными с ним лигандами, то есть, собственно комплексная частица.

Внешняя сфера комплексного соединения – остальные частицы, связанные с комплексной частицей ионной или межмолекулярными связями, включая водородные.

Классификация комплексных соединений

Как химические вещества комплексные соединения делятся на ионные (их иногда называют *ионогенными*) и молекулярные (*неионогенные*) соединения. Ионные комплексные соединения содержат заряженные комплексные частицы – ионы – и являются кислотами, основаниями или солями. Молекулярные комплексные соединения состоят из незаряженных комплексных частиц (молекул), например: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ или $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – отнесение их к какому-либо основному классу химических веществ затруднительно.

Входящие в состав комплексных соединений комплексные частицы довольно разнообразны. Поэтому для их классификации используется несколько классификационных признаков: число центральных атомов, тип лиганда, координационное число и другие.

Основы номенклатуры комплексных соединений

Формула комплексного соединения составляется также, как и формула любого ионного вещества: на первом месте записывается формула катиона, на втором – аниона.

Формула комплексной частицы записывается в квадратных скобках в следующей последовательности: на первом месте ставится символ элемента-комплексобразователя, далее – формулы лигандов, бывших до образования комплекса катионами, затем – формулы лигандов, бывших до образования комплекса нейтральными молекулами, и после них – формулы лигандов, бывших до образования комплекса анионами.

Название комплексного соединения строится также, как и название любой соли или основания (комплексные кислоты называются солями водорода или оксония). В название соединения входит название катиона и название аниона.

В название комплексной частицы входит название комплексобразователя и названия лигандов (название записывается в соответствии с формулой, но справа налево. Для комплексобразователей в катионах используются русские названия элементов, а в анионах – латинские.

Пример 1. Назовите комплексные соединения и ионы

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ – ион тетрааквацинк

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ – ион хлоропентаакважелеза(III)

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – ион диамминсеребра(I)

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ – ион дигидроксотетраакваалюминия

$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ – тетрагидроксоцинкат-ион

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ – ди(тиосульфато)аргентат(I)-ион

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ – гексацианохромат(III)-ион

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ – тетрагидроксодиакваалюминат-ион

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ – тетранитродиаминкобальтат(III)-ион

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{3-}$ – пентацианоакваферрат(II)-ион

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – пентакарбонилжелезо

$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ – дибензолхром

$[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ – трихлороамминкобальт

Пример 2.

Комплексное соединение состава $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$ записывается так: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,

комплексобразователь Fe^{3+} ;

лиганды CN^-

координационное число 6;

внутренняя сфера $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;

внешняя сфера 3K^+ .

Пример 3. Вычислите заряд комплексного иона, образованного платиной, со степенью окисления +4 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$.

Решение. Степень окисления Pt = +4, заряд NH_3 равен нулю, а заряд двух хлорид-ионов равен -2, алгебраическая сумма зарядов: $+4 + (-2) = +2$.

Диссоциация комплексных соединений на внешнюю и внутреннюю сферу протекает полностью - первичная диссоциация. Диссоциация комплексного иона протекает в незначительной степени - вторичная диссоциация, к которой применим закон действующих масс для составления константы диссоциации комплексного иона, характеризующая устойчивость внутренней сферы комплексного соединения, и называется константой нестойкости (прилож. 21).

Пример 4. Запишите уравнения диссоциации комплексных соединений $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Решение.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ первичная диссоциация

$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \leftrightarrow \text{K}^+ + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ вторичная диссоциация

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$

Константы нестойкости указанных ионов:

$$K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_+ = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{H}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-]^2}{\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-\}} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

В приведенных примерах комплекс $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ более про-

чен, чем комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Вопросы для самостоятельной работы

1. В чем сущность координационной теории Вернера? Комплексообразователи и лиганды, их виды.
2. Основные типы комплексных соединений. Номенклатура.
3. Природа химических связей в комплексных соединениях.
4. Способность атомов различных элементов к комплексообразованию.
5. Диссоциация комплексных соединений.
6. Константа образования и константы нестойкости комплексных соединений.
7. Биологическая роль комплексных соединений. Важнейшие бионеорганические комплексы.

Лабораторная работа № 6

Комплексные соединения

Цель: изучить особенности реакций комплексообразования

Опыт 1. Диссоциация двойной соли.

В три пробирки налейте по 2 мл железоаммонийных квасцов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В одну пробирку влейте 2-3 мл NaOH или KOH. Содержимое пробирки нагрейте. Обнаружьте выделение NH_3 (по запаху и по посинению влажной красной лакмусовой бумажки). Эта реакция свидетельствует о наличии иона NH_4^+ .

Во вторую пробирку добавьте раствор NH_4CNS . Появление кроваво-красной окраски указывает на присутствие иона Fe^{3+} .

В третьей пробирке сделайте пробу на ион SO_4^{2-} , добавляя раствор BaCl_2 . Образуется осадок BaSO_4 , не растворимый в кислотах и щелочах. Составьте уравнение электролитической диссоциации раствора железоаммонийных квасцов. Напишите молекулярные и ионные уравнения проделанных реакций.

Опыт 2. Различие между простыми и комплексными ионами.

1. К 2 мл раствора FeCl_3 прибавьте раствор NH_4CNS . Наблюдать появление кроваво-красной окраски вследствие образования роданового железа. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах. Эта реакция характерна для иона Fe^{3+} .

2. Проведите аналогичный опыт, взяв вместо FeCl_3 , железосинеродистый калий $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Содержит ли раствор этой соли ионы Fe^{3+} ?

Опыт 3. Получение комплексных катионов. Образование аммиаката серебра.

Налейте в пробирку 2 мл раствора AgNO_3 и 2 мл раствора HCl . Наблюдайте образование белого осадка AgCl . К части полученного осадка прилейте концентрированный раствор аммиака. При этом образуется комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Наблюдайте, что происходит с осадком. К полученному раствору прибавьте раствор HNO_3 до кислой реакции (определить по лакмусу при перемешивании). Что образуется? Напишите уравнения реакций. Все остатки серебра слейте в специальную колбу.

Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений.

1. Окисление двухвалентного железа в ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до трехвалентного $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

К 2-3 мл бромной воды (Br_2) прилейте несколько капель желтой кровяной соли. Кипятите раствор до удаления брома, не вступившего в реакцию. Затем откройте в растворе образовавшийся ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ прибавлением кристаллика FeSO_4 . Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

2. Восстановление трехвалентного железа в ионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ до двухвалентного $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

К 2 мл раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавьте несколько капель раствора FeCl_3 . Наблюдайте окраску раствора. Прибавьте несколько капель H_2O_2 и 2 мл KOH . Наблюдайте изменение окраски раствора. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

Опыт 5. Диссоциация комплексных ионов.

1. Налейте в две пробирки 2 мл раствора CuSO_4 , в одну пробирку добавьте 2 мл раствора NaOH , а в другую – 2 мл раствора Na_2S . В первой пробирке образуется осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ голубого цвета, а во второй – черный осадок CuS . Эта реакция на ион Cu^{2+} . Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

2. Приготовьте раствор комплексного соединения аммиаката меди путем приливания избытка NH_4OH к 2 мл раствора CuSO_4 (до растворения образовавшегося вначале осадка). Полученный раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ разлейте в две пробирки. В одну пробирку влейте раствор NaOH (осадка не образуется), а в другую – Na_2S (выпадает черный осадок). Объясните наблюдаемые явления, исходя из величин произведения растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS и значений констант нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Задачи для самостоятельной работы

Блок А

1. Для указанных ниже соединений: а) дайте название; б) разложите по теории Вернера; в) напишите уравнение первичной и вторичной диссоциации, выражение константы нестойкости комплексного иона: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$.

2. Определите заряд комплексного иона, координационное число и степень окисления комплексообразователя в соединениях: а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$; в) $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

3. Определите степень окисления комплексообразователя в следующих комплексных ионах: а) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$; б) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^{2+}$; в) $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$.

4. Назовите комплексные соли: а) $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$; б) $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$; в) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$.

5. Напишите координационные формулы следующих комплексных соединений: а) нитрат диакватетраамминникеля (II); б) трифторогидроксобериллат магния; в) диамминтетрахлороплатина.

6. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-7}$; $2,6 \cdot 10^{-11}$; $4,6 \cdot 10^{-14}$. Какой из этих ионов является более прочным? Чему равно координационное число и заряд комплексообразователя в этих соединениях?

7. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих

соединений: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Укажите также уравнения вторичной диссоциации комплексных ионов этих соединений.

8. Написать формулы комплексных соединений, имеющих состав $\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Укажите заряд и координационное число комплексообразователя, величину и знак заряда комплексного иона.

9. Безводный хлорид хрома CrCl_3 , присоединяя аммиак, может образовать две комплексные соли: $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ и $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Напишите комплексные формулы этих солей и уравнения их первичной диссоциации на ионы, зная, что из раствора одной соли нитрат серебра осаждает весь содержащийся в ней хлор, а из другой – только $2/3$ входящего в ее состав хлора.

10. Напишите уравнения первичной диссоциации на ионы следующих комплексных солей кобальта, заключив комплексные ионы в квадратные скобки: $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{KNO}_3$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{KNO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

11. Комплексная соль имеет состав $\text{CoClSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$. При действии на ее раствор нитратом серебра осадка не образуется, а хлорид бария осаждает из раствора BaSO_4 . Напишите уравнение диссоциации этой соли на ионы, заключив комплексный ион в квадратные скобки.

12. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$; $1 \cdot 10^{-37}$; $1 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Укажите величину и знак комплексообразователей в этих соединениях.

13. Какое комплексное соединение образуется в результате реакции $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3$? Чему равен заряд комплексного иона, координационное число комплексообразователя? Напишите уравнение константы нестойкости комплексного иона.

14. Определите заряд, координационное число комплексообразователя в комплексном соединении $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Напишите уравнение первичной и вторичной диссоциации этого соединения.

15. Из раствора комплексной соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ нитрат серебра осаждает весь хлор в виде AgCl , а из раствора соли $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$, – только $1/4$ часть входящего в ее состав хлора. Напишите формулы указанных солей, заключив комплексные ионы в квадратные скобки, укажите координационное число платины.

Блок Д

1. Определите заряд и координационное число комплексообразователя в соединениях $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_4[\text{TiCl}_8]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

2. Определите заряд комплексного иона, координационное число и заряд комплексообразователя в соединениях $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

3. Определите величину и знак заряда у следующих комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3 \cdot \text{Cl}_3]$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, имея в виду, что комплексообразователями являются ионы Cr^{3+} , Pt^{4+} , Ag^+ , Co^{3+} ?

4. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Чему равен заряд и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

5. Укажите для комплексных соединений $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ координационное число, заряд комплексообразователя, лиганды.

6. Напишите формулу комплексного иона, в котором комплексообразователем с координационным числом, равным 4, является ион Cu^{2+} , а лигандами – молекулы воды. Напишите выражение константы нестойкости этого иона.

7. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций обмена между следующими, взятыми попарно, солями: CuSO_4 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, FeSO_4 и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, AgNO_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образующиеся в результате реакций комплексные соли нерастворимы в воде.

8. Напишите уравнения диссоциации на ионы следующих комплексных солей, заключив формулы комплексных ионов в квадратные скобки: $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_3$. Координационное число хрома и кобальта равно 6.

9. Чему равен заряд и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{Pb}[\text{SbBr}_6]$, $\text{K}[\text{SbCl}_6]$, $\text{Na}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$?

10. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакции между KCl и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, K_2SO_4 и $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. В обоих случаях образуются труднорастворимые комплексные соединения.

11. Определите величину, знак заряда комплексного иона и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{K}[\text{AlCl}_4]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{H}[\text{BF}_4]$.

12. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ соответственно равны $3,0 \cdot 10^{-16}$; $4,0 \cdot 10^{-14}$; $1,4 \cdot 10^{-17}$. Какой из этих ионов является более прочным? Укажите величину и знак заряда комплексообразователя в этих ионах. Напишите выражение для констант нестойкости указанных комплексных ионов.

13. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[\text{HgBr}_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей?

14. Чему равен заряд и координационное число комплексообразователя в соединениях $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$? Напишите уравнения первичной диссоциации этих соединений.

15. Зная, что координационное число комплексообразователя Co^{3+} равно 6, составьте уравнения диссоциации в растворе комплексных солей $3\text{NaNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$, $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Комплексные ионы заключить в квадратные скобки.

Раздел 7. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ – совокупность химических, физико-химических, физических методов, применяемых для обнаружения и идентификации элементов, ионов или соединений, входящих в анализируемое вещество, или смесь веществ.

В зависимости от того, какое количество вещества используют при выполнении аналитических реакций, различают: макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды качественного анализа.

При макроанализе исследуют сравнительно большие количества вещества (0,5–1 г) или 20–50 мл растворов. Реакции проводят в обычных пробирках (емкостью 10–20 мл), химических стаканах.

При микроанализе обычно имеют дело с примерно в 100 раз меньшими количествами исследуемого вещества, т. е. с несколькими миллиграммами твердого вещества или с несколькими десятками долями миллилитра раствора. При этом пользуются высокочувствительными реакциями, позволяющими обнаружить присут-

ствие отдельных составных частей даже при малом содержании их в исследуемом веществе.

Полумикроанализ занимает промежуточное положение между макро- и микроанализом. Количество исследуемого вещества составляет в этом методе приблизительно 50 мг твердого вещества или 1 мл раствора.

При ультрамикроанализе исследованию подвергают количества вещества меньше 1 мг.

В основе качественного анализа лежат аналитические реакции, с помощью которых обнаруживают составные части исследуемого объекта.

Аналитические реакции – это реакции, используемые для качественного и количественного анализа и сопровождающиеся аналитическим сигналом.

Аналитический сигнал – это внешний эффект, позволяющий судить об осуществлении химического процесса: выпадении или растворении осадка, изменении окраски раствора, выделении газа, тепла, появлении запаха, изменении электропроводности и т.д.

Происходящее химическое превращение называется аналитической реакцией, а вещество, его вызывающее, — реагентом.

Требования к аналитическим реакциям:

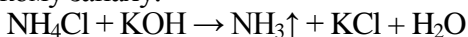
1. Реакция должна протекать быстро, практически мгновенно.
2. Реакция должна быть необратимой, т. е. протекать преимущественно в одном направлении.
3. Реакция должна быть по возможности специфической.
4. Реакция должна отличаться высокой чувствительностью.

Термины и понятия качественного анализа

1. Аналитическая (качественная) реакция — это реакция, которая сопровождается заметным внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс происходит: с выделением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

2. Специфическая реакция – это реакция, которая позволяет обнаружить ион в присутствии любых других ионов. Примером реакции с участием специфического реагента является выделение газообразного аммиака NH_3 при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH_4^+ . Ни один катион не мешает обнаружению иона NH_4^+ , потому что только

он реагирует со щелочами с выделением NH_3 , который определяют по специфическому запаху:



Примером специфической реакции является также взаимодействие йода с крахмалом, при котором наблюдается фиолетовое окрашивание.

3. Селективные (избирательные) реагенты – реагенты, дающие сходный внешний эффект с несколькими ионами.

4. Чувствительность реакции – это свойство реакции обнаруживать минимальное количество вещества в минимальном объеме раствора. Количественно чувствительность реакций характеризуют двумя величинами: обнаруживаемым минимумом и минимальной концентрацией.

5. Обнаруживаемый минимум – наименьшая масса иона, которую удается обнаружить данной реакцией, выражается в микрограммах ($1\text{мкг}=10^{-6}\text{г}$).

6. Минимальная концентрация показывает, при каком разбавлении раствора аналитическая реакция еще дает положительный результат.

7. Групповой реактив – реактив, действующий в одних и тех же условиях внешне одинаково на группу ионов и позволяющий выделить эту группу из сложной смеси.

8. Мешающие ионы – это ионы, присутствие которых в растворе не позволяет увидеть внешний эффект реакции от действия реактива на определенный ион.

9. Удалить ион из раствора – понизить концентрацию иона до минимального значения.

10. Проверить полноту осаждения после удаления иона из раствора убедиться в отсутствии удаляемого иона путем повторного добавления реактива – осадителя.

Виды учебных занятий при качественном анализе

1. *Частные реакции.* Это выполнение качественных реакций на конкретный ион с четким соблюдением всех условий проведения каждой реакции и наблюдением за внешним эффектом реакции. В этом случае точно известно, что данный ион в растворе есть, а мешающие ионы отсутствуют.

2. *Решение аналитической задачи,* т.е. анализ качественного состава исследуемого раствора. Здесь неизвестно, какие ионы есть в растворе. Добавляя к испытуемому раствору определенные

реактивы, получают или не получают внешние эффекты, на основании чего делают выводы о наличии или отсутствии ионов в растворе и их количестве (рис.)

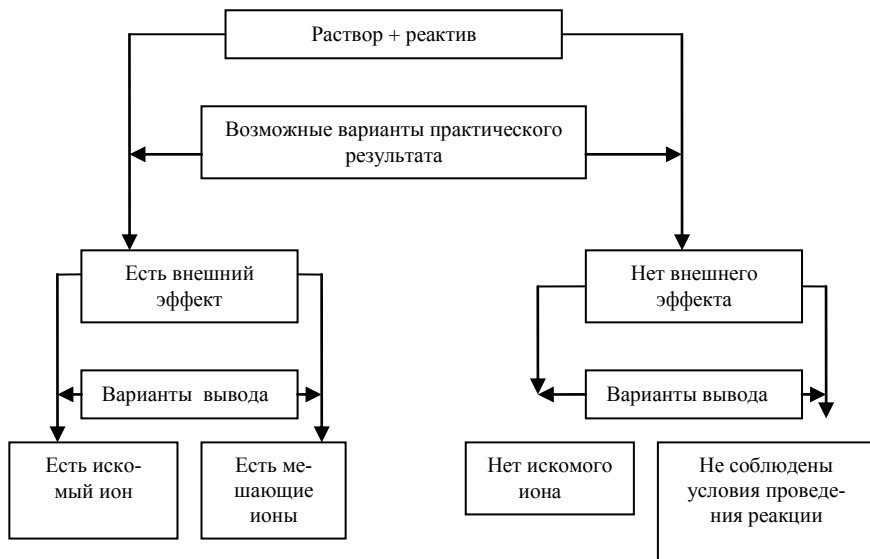


Рис 5. Схема проведения анализа

Два способа решения аналитической задачи

При идентификации веществ используют *систематический или дробный анализ*. Большинство аналитических реакций недостаточно специфичны и дают сходный эффект с несколькими ионами. Поэтому в процессе анализа приходится прибегать к отделению ионов друг от друга. Таким образом, открытие ионов проводится в определенной последовательности.

Дробный метод анализа – обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, проводимое в любой последовательности.

Систематический анализ – это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой происходит разделение смеси на группы, и в дальнейшем каждый ион открывается лишь после того, как будут открыты и удалены все другие ионы, мешающие его обнаружению.

Оборудование и приемы работы при выполнении реакций и анализов

Для проведения лабораторных работ в качественном анализе полумикрометодом (для исследования берут 50 мг сухого материала или 1 мл раствора) применяют следующее оборудование:

1. Ящик-лаборатория, в гнездах которого размещены реактивы.

2. Реактивные склянки типа капельниц. Служат для хранения реактивов и пользования ими. Склянки снабжены надписью (названием реактива) и расположены в ящике в определенном порядке по группам катионов.

3. Полумикропробирки цилиндрической и конической формы. Первые служат для проведения реакций, вторые преимущественно для центрифугирования, т.е. для отделения жидкости от находящихся в ней твердых частиц.

4. Стаканы и микроколбы. Используются для проведения реакций осаждения при разделении групп катионов, анионов и хранения растворов.

5. Капиллярные пипетки. Предназначены для взятия растворов и отделения небольших количеств раствора от осадка.

6. Стекланные палочки, которые необходимы для перемешивания раствора.

7. Водяная баня. Служит для нагревания растворов и представляет собой стеклянный или фарфоровый стаканчик объемом 50-100 мл. Этот стаканчик имеет металлическую вставку из латуни или цинка с отверстиями для пробирок.

8. Часовые и предметные стекла для выполнения реакции, фарфоровые чашечки небольшого размера (диаметром около 30мл) для выпаривания жидкостей, промывалки.

9. Центрифуга. Служит для отделения осадков от раствора, причем из различных систем, наиболее удобна электрическая центрифуга. При работе с центрифугой необходимо строго следить за равномерным распределением нагрузки (пробирки с жидкостью обязательно должны быть равной массы). Работа на центрифуге с одной пробиркой или двумя неуравновешенными воспрещается. Включать центрифугу в электрическую сеть можно только после правильного размещения пробирок и закрепления крышки шарнирными замками.

Приемы работы при выполнении реакций

Все операции проводятся с веществом в малых объемах. При изучении реакции на ионы применяют самое большое 0,1 - 0,2 мл раствора, что соответствует 2-4 каплям. При открытии ионов в смеси и решении задач для анализа берут 1 - 3 мл раствора.

Реактивы прибавляют (ни в коем случае не прикасаются капельницей к стенкам пробирки во избежание загрязнения) по каплям до завершения реакции, не допуская большого избытка их.

Чтобы реакция проводилась в определенной среде (кислой, щелочной), необходимо в этом убедиться, для чего из тщательно перемешанного раствора с помощью стеклянной палочки берут каплю его и переносят на кусочек индикаторной бумаги (например, лакмусовой).

Если в результате реакции должен получиться осадок, надо следить за тем, чтобы исследуемый раствор и реактив были прозрачными, т.е. чтобы в них не было взвешенных частиц, видимых невооруженным глазом. В противном случае реактив и раствор следует профильтровать или отцентрифугировать.

5. Прежде чем прибавить осадитель к анализируемому раствору, надо на отдельной пробе убедиться, образуется ли вообще осадок. Если результат отрицательный, то соответствующая часть хода разделения отпадает.

6. Отделение жидкости от находящихся в ней твердых частиц проводят центрифугированием в течение 1-2 минут.

7. Проверка полноты осаждения. С этой целью к отдельной порции фильтрата добавляют осадитель, и если происходит образование осадка или мути, то доосаждают. Если фильтрат при этом остается прозрачным, можно делать вывод о полном осаждении. При работе с центрифугатом полное осаждение и доосаждение проводят непосредственно в центрифужной пробирке, причем после каждого добавления 2-3 капель осадителя раствор встряхивают и центрифугируют.

Отделение образовавшегося осадка от центрифугата производят посредством капиллярной пипетки. Для этого пипетку вводят в наклоненную пробирку так, чтобы она опиралась о край пробирки, а кончик капилляра был близок к осадку. После наполнения жидкостью пипетку закрывают указательным пальцем и переносят раствор в пробирку. Взмученный раствор подлежит вторичному центрифугированию. При достаточно плотном осадке большую часть центрифугата осторожно сливают (декантируют),

а остаток раствора снимают пипеткой. Если осадок требуется для работы, то его промывают.

Осадки с целью удаления всех неосажденных ионов и избытка осадителя промывают 2-3 раза дистиллированной водой. При центрифужном методе промывание проводят в центрифужной пробирке.

Контрольные вопросы для самостоятельной работы

1. Дайте определения понятиям: групповой реактив, «мешающие ионы».
2. Напишите уравнение реакции действия гидротартрата натрия на соли, содержащие ионы калия, аммония.
3. $Na_3[Co(NO_2)_6]$, дайте название данному соединению. Составьте уравнения первичной и вторичной диссоциации.
4. На какой из ионов первой аналитической группы действует $Na_3[Co(NO_2)_6]$? Напишите уравнение в молекулярной, ионной форме.
5. Почему открывать ион Na^+ реактивом KH_2SbO_4 можно только в нейтральной или слабощелочной среде?
6. Почему перед открытием иона K^+ необходимо удалить ион NH_4^+ ?
7. Укажите характерные реакции на ион NH_4^+ . Составьте уравнения этих реакций.
8. Почему карбонаты ионов второй аналитической группы в процессе анализа растворяют в уксусной кислоте?
9. Почему соляная кислота и ее соли являются групповым реактивом на ионы второй аналитической группы?
10. Специфическая реакция «золотой дождь», условия ее проведения.
11. Напишите уравнение реакции образования комплекса аммиаката серебра.
12. Почему аммиачный комплекс разрушается в кислой среде? Составьте уравнение реакции.
13. Как разделить осадки $PbCl_2$, $AgCl$, Hg_2Cl_2 ?

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

2.1 Титриметрический (объемный) метод анализа

Задача объемного анализа – определение эквивалентной концентрации раствора одного вещества по известной эквивалентной концентрации раствора другого вещества, а также определение количественного содержания анализируемого вещества в растворе.

Объемный анализ основан на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом.

Титриметрическим анализом он называется потому, что в основе его проведения лежит титрование.

Титрование – это процесс постепенного приливания рабочего раствора – титранта к раствору анализируемого вещества до достижения точки эквивалентности – конца реакции.

Титрант, титрованный раствор – это раствор с точно известной концентрацией.

Точка эквивалентности – момент окончания реакции, когда количество эквивалентов одного вещества становится равно количеству эквивалентов другого вещества:

$$n_{\text{экв1}} = n_{\text{экв2}}$$

При наступлении точки эквивалентности титрование прекращают, по объему титранта и его концентрации вычисляют концентрацию анализируемого вещества. Момент окончания титрования, т.е. точка эквивалентности, в разных методах объемного анализа устанавливается по-разному.

Условия для успешной реализации объемного анализа:

1. Растворенные вещества должны реагировать между собой с достаточно большой скоростью, и реакции должны быть необратимы (при реакциях, имеющих небольшую скорость, весьма трудно, а часто даже невозможно определить конец титрования, вследствие чего раствор будет перетитрован).

2. Момент окончания реакции (точка эквивалентности) должен четко и хорошо определяться. В методе нейтрализации для фиксирования точки эквивалентности в раствор вводится индикатор.

3. Объем растворов реагирующих веществ должен быть измерен очень точно.

4. Концентрация одного из растворов должна быть известна (такой раствор называется рабочим раствором или титрантом).

В основе всех количественных расчётов в титриметрических методах анализа лежит **закон эквивалентов**: вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их химическим эквивалентам (молярным массам их эквивалентов). Это означает: для того, чтобы вещества реагировали между собой без остатка, их надо брать в эквивалентных количествах. Суть закона эквивалентов: вещества реагируют между собой по числу эквивалентов 1:1:

$$n_{\text{экв1}} = n_{\text{экв2}}$$

Закон эквивалентов для реагирующих растворов имеет вид:

$$C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2,$$

где $C_{\text{экв1}}$ — эквивалентная концентрация первого раствора,

моль-экв

л ; V_1 — объем первого раствора, л;

$C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = n_{\text{экв}}$ — число моль-экв. первого растворенного вещества.

[моль-экв]

[л]

· [л] = [моль-экв];

$C_{\text{экв2}} V_2$ — число моль-экв. второго растворенного вещества.

Таким образом, равенство $n_{\text{экв1}} = n_{\text{экв2}}$ называют точкой эквивалентности или моментом окончания реакции. В точке эквивалентности число моль-экв. анализируемого вещества равно числу моль-экв. партнера по реакции. Согласно ИЮПАК, *эквивалентом* называется реальная или условная частица, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному протону или в окислительно-восстановительной реакции — одному электрону

Способы выражения концентрации растворов в объемном (титриметрическом) анализе

В объемном анализе концентрацию растворов главным образом выражают в моль-экв/л (эквивалентная концентрация $C_{\text{экв}}$), а также вычисляют титр раствора (Т).

Молярная концентрация эквивалентов вещества (В) (эквивалентная концентрация или нормальность) равна количеству эквивалентов вещества (В), содержащегося в 1 л раствора. Например, 1 л 0,1н раствора серной кислоты содержит 0,1 моль-экв. H_2SO_4 , а 1 л 5н раствора содержит 5 моль-экв. H_2SO_4 .

Символ: $C_{\text{эк}}(B)$, $C_n(B)$, единицы измерения: моль-экв/л.
 Рассчитывается $C_{\text{эк}}(B)$ по формуле:

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V(\text{л})},$$

где $n_{\text{эк}}(B)$ – количество эквивалентов вещества (B), моль-экв.
 V – объем раствора, л.

Число эквивалентов вещества (B) можно рассчитать по формуле:

$$n_{\text{эк}}(B) = m(B) / M_{\text{эк}}(B),$$

где $m(B)$ – масса растворенного вещества (B), г;

$M_{\text{эк}}(B)$ – молярная масса эквивалентов вещества (B), г/моль-экв.

Молярная масса эквивалентов кислот, оснований и солей в общем виде рассчитывается по формулам:

$$M_{\text{экв(кислоты)}} = \frac{M}{\sum n},$$

$$M_{\text{экв(основания)}} = \frac{M}{\sum \text{ОН}},$$

$$M_{\text{экв(соли)}} = \frac{M}{n \cdot Z},$$

где M – молярная масса вещества;

$\sum H^+$ – сумма ионов водорода;

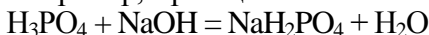
$\sum \text{ОН}$ – сумма гидроксильных групп;

n – число катионов в молекуле соли;

Z – заряд катиона.

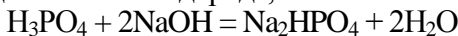
Молярная масса эквивалентов веществ может иметь различную величину в зависимости от условий протекания реакции.

Например, в реакции:



$$M_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M}{1} = 98 \text{ г/моль-экв.}$$

Если в ходе реакции в молекуле фосфорной кислоты замещены 2 иона водорода, то:



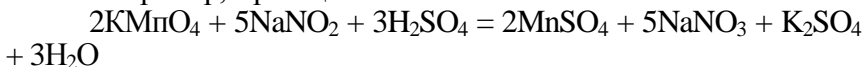
$$M_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль-экв.}$$

В окислительно-восстановительных реакциях молярная масса эквивалента вещества определяется по формуле:

$$M_{\text{экв}} = \frac{M}{n},$$

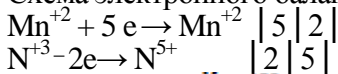
где n – число отданных или принятых электронов одной молекулой восстановителя или окислителя.

Например, в реакции:



окислитель восстановитель

Схема электронного баланса:



$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,6 \text{ г/моль-экв.}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{NaNO}_2) = \frac{M}{2} = \frac{69}{2} = 34,5 \text{ г/моль-экв.}$$

$T_{\text{мр}}$ равен массе растворенного вещества в 1 мл раствора. Например, $T_{\text{HCL}} = 0,03604 \text{ г/мл}$. Это означает, что каждый миллилитр этого раствора содержит 0,03604 г HCL .

Символ: $T(B)$, единица измерения – г/мл, рассчитывается по формуле:

$$T(B) = m(B)/V_{\text{р-ра}}(\text{мл}),$$

где $m(B)$ – масса растворенного вещества (B), г;

V – объем раствора, мл.

Титр связан с молярной концентрацией эквивалентов формулой:

$$T(B) = C_{\text{экв}}(B) \cdot M_{\text{экв}}(B) / 1000.$$

Вычисления в объемном анализе

1. Вычисления, связанные с приготовлением и разбавлением растворов.

Существуют 5 способов выражения концентрации растворов: молярная (C_M), эквивалентная ($C_{\text{экв}}$), титр (T), моляльная (C_m), процентная ($C\%$).

Так как в практике объемного анализа обычно используются эквивалентная концентрация и титр, поэтому часто приходится проводить вычисления, связанные с переходом от одной концентрации к другой.

Пример 1. Вычислить молярную и эквивалентную концентрации 12%-го раствора серной кислоты плотностью 1,08г/мл.

Решение:

а) по условию задачи имеем 12%-й раствор. Следовательно, 12 г H_2SO_4 содержится в 100 г раствора. Зная массу и плотность раствора, можно найти объем раствора по формуле:

$$V_{p-ра} = \frac{m_{p-ра}}{\rho} = \frac{100}{1,08 \text{ г/мл}} = 92,59 \text{ мл};$$

б) далее составляем пропорцию:

12г H_2SO_4 содержится в 92,59мл раствора;

X г H_2SO_4 содержится в 1000мл раствора;

$$X = \frac{12 \cdot 1000}{92,59} = 129 \text{ г};$$

в) зная, что в 1 л раствора содержится 129г серной кислоты, легко можно определить молярную и эквивалентную концентрации :

$$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$C_m (n_{\text{моль}} \text{ в } 1 \text{ л } p-ра) = \frac{m}{M} = \frac{129 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 1,3 \text{ моль, т.е. } p-p1,3M;$$

$$M_{\text{экв}} (H_2 SO_4) = \frac{\sum H}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль-экв.};$$

$$C_{\text{э}} (n_{\text{экв}} \text{ в } 1 \text{ л } p-ра) = \frac{m}{M_{\text{экв}}} = \frac{129 \text{ г}}{49 \text{ г/моль-экв.}} = 2,6 \text{ моль-экв., т.е. раствор } 2,6 \text{ н.}$$

Пример 2. Сколько миллилитров 38,3%-го раствора соляной кислоты ($\rho=1,19\text{г/мл}$) необходимо взять, чтобы приготовить 10 л 0,1 н раствора?

Решение: а) сначала находим, сколько граммов HCl должен содержать приготовленный раствор. Составим пропорцию:

0,1 моль-экв. HCl содержится в 1 л раствора;

X моль-экв. HCl содержится в 10 л раствора;

$$X = \frac{0,1 \cdot 10}{1} = 1 \text{ моль-экв.};$$

$$m_{HCl} = n_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}} = 1 \cdot 36,5 \text{ г};$$

$$M_{\text{экв}}(HCl) = \frac{M}{1} = 36,5 \text{ г/моль-экв.};$$

б) рассчитаем массу 38,3%-го раствора, содержащего 36,5 г HCl

38,3г HCl содержится в 100 г раствора

36,5г HCl содержится в Y г раствора

$$Y = \frac{36,5 \cdot 100}{38,3} = 92,2 \text{ г.}$$

в) зная массу 38,3%-го раствора и его плотность, находим объем раствора по формуле:

$$V_{p-pa} = \frac{m_{p-pa}}{\rho} = \frac{92,2 \text{ г}}{1,192 \text{ г/мл}} = 80 \text{ мл.}$$

Следовательно, для приготовления 10 л 0,1 н раствора нужно взять 80мл 38,3%-го раствора HCl , отмерив ее мерным цилиндром, и добавить воды до объема 10л.

Пример 3. Сколько литров воды нужно добавить к 0,5 л 8,8н раствора $CuSO_4$, чтобы получить 0,2н раствор?

Решение: задача решается по закону эквивалентов для реагирующих растворов:

$$C_{эkv1} \cdot V_1 = C_{эkv2} \cdot V_2;$$

$$V_2 = \frac{C_{эkv1} \cdot V_1}{C_{эkv}} = \frac{0,5 \cdot 0,8}{0,2} = 2 \text{ л};$$

$$V_{H_2O} = V_2 - V_1 = 2 - 0,5 = 1,5 \text{ л.}$$

Пример 4.. Найти молярную концентрацию эквивалентов и титр 15%-го (по массе) раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,10 \text{ г/мл}$).

Решение. Для расчета нормальности раствора найдем массу серной кислоты, содержащуюся в 1000 мл (т.е. в $1000 \cdot 1,1 = 1100\text{г}$) раствора:

$$y = 15 \cdot 1100 / 100 = 165 \text{ г.}$$

Молярная масса H_2SO_4 равна 98 г/моль. $Z = 2$ (т.к. $2H^+$), следовательно, $M_{эkv} = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$. Тогда $C_{эkv} = 165 / (49 \cdot 1) = 3,36 \text{ моль/л}$.

$$T = m/V = 165/1000 = 0,165 \text{ г/мл.}$$

Ответ: $C_{эkv} = 3,36 \text{ моль/л}$, $T = 0,165 \text{ г/мл}$.

2. Расчеты, связанные с вычислением результатов титрования.

Пример 1. Сколько граммов карбоната натрия Na_2CO_3 было взято, если после растворения его в мерной колбе на 250 мл и доведения водой до метки взяли 25 мл пипеткой и на титрование этого количества раствора пошло 20,2 мл 0,101 н раствора соляной кислоты?

Решение: по закону эквивалентов для реагирующих растворов находим эквивалентную концентрацию раствора карбоната натрия (объемы растворов необходимо перевести в литры):

$$C_{\text{экв}} \cdot V_1 = C_{\text{экв}} \cdot V_2;$$

$$C_{\text{экв}}(Na_2CO_3) \cdot 0,025 = 0,101 \cdot 0,0202;$$

$$C_{\text{экв}}(Na_2CO_3) = 0,0816 \text{ н.}$$

Зная эквивалентную концентрацию, можно рассчитать титр раствора по формуле:

$$T = \frac{C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}}}{1000} = \frac{0,0816 \cdot 53}{1000} = 0,004325 \text{ г/мл}$$

Массу карбоната натрия в 250 мл раствора можно найти из пропорции:

0,004325 г Na_2CO_3 - в 1 мл раствора;

X г Na_2CO_3 - в 250 мл раствора.

$$X = \frac{0,004325 \cdot 250}{1} = 1,081 \text{ г, } Na_2CO_3 = 1,081 \text{ г}$$

Пример 2. При титровании навески $NaOH$ массой 0,1102 г (растворенной в произвольном количестве воды) израсходовано 24 мл раствора соляной кислоты. Рассчитать $C_{\text{экв}}$ и титр HCl .

Решение: определить число моль - эквивалентов $NaOH$ в навеске по формуле:

$$n_{\text{экв}} = \frac{m}{M_{\text{экв}}} = \frac{0,1102}{40} = 0,002755 \text{ моль-экв.}$$

$$M_{\text{экв}}(NaOH) = \frac{M}{1} = 40 \text{ г/моль-экв.}$$

В точке эквивалентности (в момент окончания реакции) $n_{\text{экв}1} = n_{\text{экв}2}$, то есть 0,002755 моль-экв. ($NaOH$) = 0,002755 моль - экв. (HCl).

Далее рассчитываем эквивалентную концентрацию и титр раствора соляной кислоты:

$$C_{\text{экв}} \cdot V = n_{\text{экв}}$$

$$C_{\text{экв}}(\text{HCl}) = \frac{n_{\text{экв}}(\text{HCl})}{V(\text{HCl})} = \frac{0,002755 \text{ моль-экв}}{0,024 \text{ л}} = 0,1148 \text{ моль-экв/л};$$

$$C_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 0,1148 \text{ н};$$

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}}}{1000} = \frac{0,1148 \cdot 36}{1000} = 0,0041328 \text{ г/мл}$$

$$T(\text{HCl}) = 0,0041328 \text{ г/мл}$$

Пример 3. Сколько граммов гидроксида натрия было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 10 мл соляной кислоты, эквивалентная концентрация которого 0,1024 н?

Решение. Зная объем раствора соляной кислоты (10 мл = 0,01л) и эквивалентную концентрацию этого раствора, рассчитываем, сколько моль-экв. соляной кислоты вступило в реакцию:

$$n_{\text{экв}} = C_{\text{экв}} \cdot V;$$

$$n_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 0,1024 \cdot 0,01 = 0,001024 \text{ моль-экв.}$$

В точке эквивалентности $n_{\text{экв}1} = n_{\text{экв}2}$,
 т.е. 0,001024 моль-экв. (HCl) = 0,001024 моль-экв. (NaOH).

Итак, в растворе было 0,001024 моль-экв. NaOH. Чтобы определить массу NaOH в растворе, можно воспользоваться формулой $m = n_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}}$:

$$m_{\text{NaOH}} = 0,001024 \cdot 40 = 0,04096 \text{ г.}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = \frac{M}{1} = 40 \text{ г/ моль- экв}$$

Способы титрования в объемном анализе

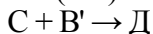
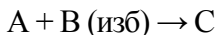
В титриметрии используют три способа титрования: прямое, обратное и титрование заместителя.

1. Прямое титрование – это титрование раствора определяемого вещества А непосредственно раствором титранта В. Его применяют в том случае, если реакция между А и В протекает быстро.

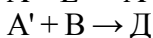
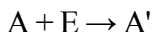


2. Обратное титрование заключается в добавлении к определяемому веществу А избытка точно известного количества стандартного раствора В и после завершения реакции между ними, титровании оставшегося количества В раствором титрана В'. Этот способ применяют в тех случаях, когда реакция между А и В

протекает недостаточно быстро, либо нет подходящего индикатора для фиксирования точки эквивалентности реакции.



3. *Титрование по заместителю* заключается в титровании титрантом В не определяемого количества вещества А, а эквивалентного ему количества заместителя А', получающегося в результате предварительно проведенной реакции между определяемым веществом А и каким-либо реагентом. Такой способ титрования применяют обычно в тех случаях, когда невозможно провести прямое титрование.



Приготовление стандартных растворов (титрантов)

Для приготовления рабочих растворов (титрантов) применяют три способа.

1 . *Первичный стандартный раствор.* Титрованные растворы некоторых веществ можно получить по точной навеске, отвешенной на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску вещества высыпают в мерную колбу определенного объема и растворяют в воде, налитой до отметки. Приготовленный таким образом раствор часто называют раствором с приготовленным титром, его же можно называть исходным раствором, по которому устанавливают точные титрованные растворы. Этот способ приготовления рабочих растворов можно применять только в тех случаях, когда растворимое вещество химически чистое и не изменяется при хранении. Такие вещества называются стандартными.

2. *Вторичный стандартный раствор.* Поскольку химически чистых веществ немного, то обычно используют другой способ: сначала готовят раствор исследуемого вещества приблизительно той концентрации, которая требуется. Для этих целей на технических весах отвешивают немного больше вещества, чем нужно по расчетной норме, и растворяют в мерной колбе определенного объема. Если необходимо, то раствор профильтровывают. Затем берут 10-20 мл приготовленного раствора и точно устанавливают его титр по раствору известной концентрации. Растворы, полученные таким образом, называют растворами с установленным титром.

3. *Титрованные растворы* готовят из так называемых фиксаналов, выпускаемых промышленностью. Фиксаналы представляют собой точную навеску вещества, насчитанную на определенный объем и запаиваемую в ампулах. Для приготовления титрованного раствора из фиксанала содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу и растворяют водой до определенного объема.

Проведение титриметрического (объемного) анализа

1. При анализе растворов пробу исследуемого материала отмеряют пипеткой или бюреткой и титруют. В случае концентрированных растворов предварительно с помощью ареометра определяют плотность, а по таблице – его приблизительную концентрацию. После этого исследуемый раствор разбавляют в мерной колбе так, чтобы его концентрация приблизительно соответствовала концентрации рабочего раствора.

2. При анализе твердого вещества его точно отвешивают на аналитических весах, растворяют, разбавляют в мерной колбе до нужного объема и проводят определение. Здесь так же, как и при анализе жидкости, определяемое вещество растворяют в таком объеме, чтобы концентрация его была близкой к концентрации рабочего раствора.

3. Анализируемые жидкости в случае необходимости следует подготовить к титрованию посредством подкисления раствора, прибавления индикатора, нагреванием и т.д.

4. В большинстве случаев приливают титрованный раствор к исследуемому, однако иногда поступают наоборот.

5. Для большей гарантии в анализе титрование исследуемого вещества проводят трижды и берут среднее значение. Объемы при титровании должны отличаться не более чем на 0,1 - 0,2 мл. Запись можно вести по форме (табл. 4).

Таблица 4.

Пример оформления результатов анализа

Объем раствора, взятого для титрования, мл	Объем раствора, пошедшего на титрование, мл
10	9,7
10	9,8
10	9,8

$$V_{\text{ср}} = \frac{9,7+9,8+9,8}{3} = 9,77 \text{ мл} = 0,00977 \text{ л}$$

Измерительная посуда, применяемая в анализе, должна быть хорошо вымыта; бюретки, пипетки следует предварительно ополаскивать применяемыми растворами. По окончании работ измерительная посуда должна быть сразу вымыта и просушена, находящиеся в бюретке остатки рабочих растворов никогда не следует сливать обратно в бутылку. Они либо могут быть использованы в дальнейшей работе, либо отброшены.

Существуют различные методы объемного анализа. В зависимости от типа химических реакций, лежащих в основе метода, их классифицируют (табл. 5).

Методы объемного (титриметрического) анализа

Таблица 5

Классификация титриметрических методов анализа

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH, Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 = a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия	KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 NH_4VO_3 TiCl_3 CrCl_2

2.1.1 Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях взаимодействия кислот и оснований с образованием

слабодиссоциирующих молекул воды, т.е. на реакциях нейтрализации.



В зависимости от того, какое вещество является титрантом в данном методе их можно подразделить на ацидиметрическое титрование (титрант – кислота) и алкалиметрическое титрование (титрант – основание).

Этот метод можно применять для количественного определения кислот (*HCl*, *HBr*, *HNO₃*, *H₂SO₄*, *H₃PO₄*, *CH₃COOH* и др.), щелочей (*KOH*, *NaOH*, *Ba(OH)₂* и др.), солей, способных гидролизаться в водных растворах (*Na₂CO₃*, *Na₂B₄O₇*, *NH₄Cl* и др.).

Реакция нейтрализации не сопровождается внешним эффектом, и точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов, которые изменяют окраску при переходе точки эквивалентности, т.к. без них установить момент окончания реакции невозможно.

Индикатором (лат. indicator – указатель) называется вещество, видимо изменяющее свои свойства (окраску, люминесценцию, растворимость) при изменении концентрации какого-либо компонента в растворе. У правильно выбранного индикатора изменение окраски должно происходить в точке эквивалентности или вблизи неё.

В методах кислотно-основного титрования для определения конечной точки титрования используют кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы – слабые органические кислоты или основания, кислотная и основная формы которых отличаются по окраске, т.е. вещества, окраска которых зависит от pH.

В связи с тем, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или слабые основания, любой индикатор диссоциирует в растворе согласно уравнению:



Окраска раствора, в котором индикатор находится в молекулярной форме (HInd), отличается от окраски раствора, в котором индикатор находится в ионной форме (Ind⁻). Так, молекулы

фенолфталеина HInd бесцветны, а его анионы Ind⁻ окрашены в малиновый цвет. Достаточно к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить 1-2 капли щелочи, как введенные OH⁻-ионы станут связывать катионы H⁺ с образованием слабого электролита – молекул воды. При этом равновесие диссоциации индикатора сместится вправо, и накопление анионов Ind⁻ вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет.

Область перехода индикатора – это интервал значений pH, в пределах которого происходит изменение окраски кислотно-основных индикаторов (табл. 6).

Значение pH, при котором заканчивают титрование с данным индикатором, называется *показателем титрования* (для данного индикатора) – pT.

Таблица 6.

Области перехода и показатели титрования важнейших pH индикаторов

Индикатор	Цвет индикатора до области перехода pH	Область перехода pH	Цвет индикатора после области перехода pH	Показатель титрования pT
Метиловый оранжевый	Красный	3,1 - 4,6	Желтый	4,0
Метиловый красный	Красный	4,4 - 6,2	Желтый	5,5
Лакмус	Красный	5,0 - 8,0	Синий	7,0
Фенолфталеин	Бесцветный	8,2 – 9,8	Малиновый	9,0

Правило подбора индикатора в методе нейтрализации

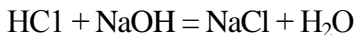
Для каждой пары реагирующих растворов пригодны те индикаторы, области перехода которых попадают в интервал скачка на кривой титрования.

Природа реагирующих кислот и оснований оказывает непосредственное влияние на величину pH раствора в точке экви-

валентности, и пользоваться во всех случаях одним и тем же индикатором нельзя

Типичные случаи титрования в методе нейтрализации

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием:



В момент окончания реакции (в точке эквивалентности) $\text{pH} \approx 7$, среда нейтральная, так как соль – хлорид натрия (NaCl) гидролизу не подвергается.

Кривая нейтрализации характеризуется резким изменением pH вблизи точки эквивалентности. В данном случае интервал скачка на кривой титрования от $\text{pH} 4$ до $\text{pH} 10$.

Вывод: при титровании сильной кислоты сильным основанием можно применить любой из представленных индикаторов, т.к. их области перехода попадают в интервал скачка на кривой титрования.

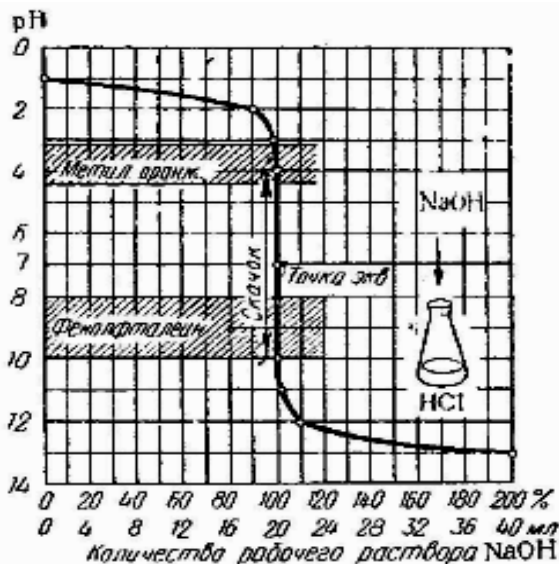
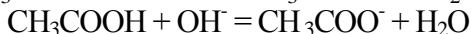
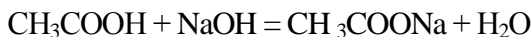


Рис. 6 Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

2. Титрование слабой кислоты сильным основанием:



Образующаяся в результате реакции соль - ацетат натрия - подвергается гидролизу:

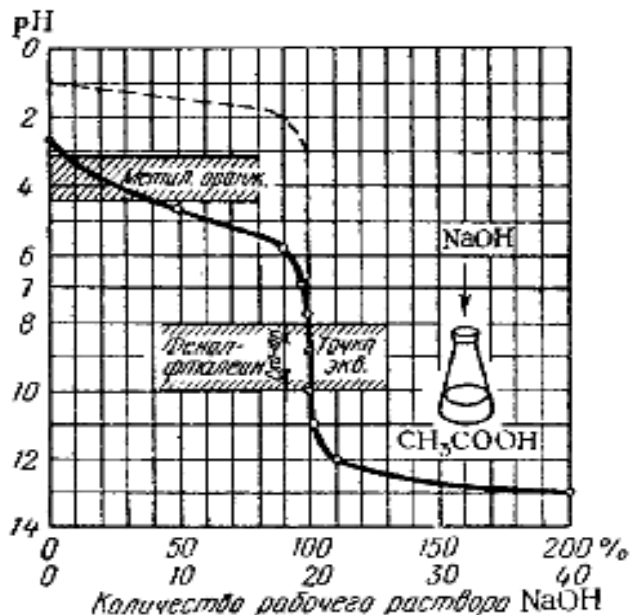
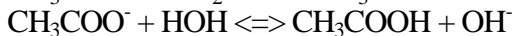
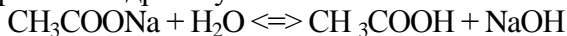
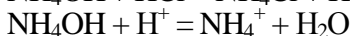
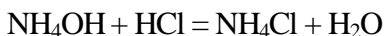


Рис. 7 Кривая титрования слабой кислоты с сильным основанием

В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому в момент окончания реакции среда раствора щелочная $\text{pH} > 7$. Интервал скачка на кривой титрования в данном случае от $\text{pH} 7,8$ до $\text{pH} 10$.

Вывод: при титровании слабой кислоты сильным основанием применяют фенолфталеин, показатель титрования которого (pT) равен 9.

3. Титрование слабого основания сильной кислотой:



Образующаяся соль – хлорид аммония – подвергается гидролизу:

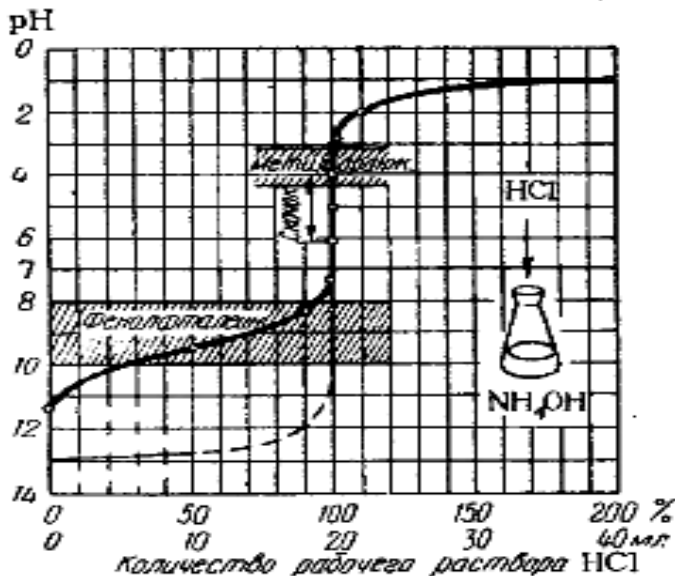
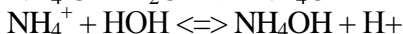
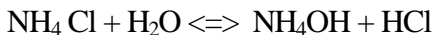


Рис.8 Кривая титрования слабого основания с сильной кислотой

В растворе накапливаются ионы H^+ , поэтому в точке эквивалентности среда раствора кислая, $\text{pH} < 7$. Интервал скачка на кривой титрования в данном случае от $\text{pH} 6,3$ до $\text{pH} 4$.

Вывод: при титровании слабого основания сильной кислотой применяют метиловый оранжевый, показатель титрования которого (pT) равен 4, или метиловый красный, показатель титрования которого (pT) равен 5,5.

Титрование слабой кислоты слабым основанием не дает достоверных результатов, так как ни один из индикаторов резко свою окраску не изменяет, определить момент окончания реакции невозможно.

Приготовление рабочих растворов в методе нейтрализации

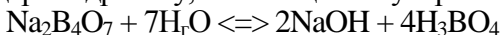
1. Рабочие растворы щелочей (KOH , $NaOH$) готовят из реактивных препаратов. Так как при хранении щелочи способны поглощать CO_2 с образованием на поверхности карбонатов, то отдельные кусочки образца перед взвешиванием освобождают от внешней видоизмененной корки. Для приготовления 1 л 0,1 н раствора едкого натрия или калия на технических весах отвешивают немного больше (около 4,5 г), чем положено по расчету, и растворяют в мерной колбе. Установление точной концентрации полученного раствора можно вести по раствору щавелевой кислоты, который готовится по точной навеске. Для титрования отмеривают 20-25 мл раствора в коническую колбу или стаканчик, разбавляют небольшим количеством воды, прибавляют 2-3 капли индикатора фенолфталеина и, поместив сосуд на белую бумагу, начинают осторожно приливать из бюретки с зажимом или бусинкой раствор щелочи при постоянном помешивании, сначала большими порциями, а под конец – по каплям. Титрование ведут до розового цвета, не исчезающего примерно около минуты. Отсчет ведут по нижнему мениску.

2. Для приготовления рабочих растворов кислот HCl и H_2SO_4 можно использовать их растворы как разбавленные, так и концентрированные. При приготовлении рабочих растворов из концентрированных кислот их сначала разбавляют в 3-4 раза водой и определяют плотность ареометром, затем берут соответствующее количество и разбавляют в определенном объеме воды. Например, плотность соляной кислоты 1,125 г/мл. Это соответствует 24,78%-му раствору HCl . Для приготовления 1 л 0,1 н раствора HCl (1 моль-экв. = 36,46 г) надо взять 3,646 г кислоты. В имеющемся растворе необходимое количество кислоты равно $(3,646 \cdot 100) : 24,78 = 14,73$ г, или $14,73 : 1,125 = 13,09$ мл. Итак, нужно взять 13,09 мл HCl . Обычно берут немного больше и разводят водой до 1 л.

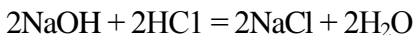
Точные концентрации рабочих растворов кислот устанавливают по растворам соды Na_2CO_3 , или буры $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Если в лаборатории отсутствует чистая безводная сода, то ее готовят из бикарбоната ($NaHCO_3$) путем высушивания при температуре 250..300°C в течение часа. Устанавливают титр рабочего раствора кислоты как по приготовленному раствору соды, так и способом отдельных навесок. Во втором способе отвешивают на аналитических весах три навески от 0,2 до 0,26 г карбоната натрия и растворяют в 40 мл воды. Затем прибавляют в каждую пробу по 2 капли индикатора метилоранжа и титруют на холоде приготовленным раствором кислоты до появления розового цвета.

Лабораторная работа №7. Определение молярной концентрации эквивалента и титра соляной кислоты по буре

Исходным веществом, наиболее удобным для установления эквивалентной концентрации и титра соляной кислоты, считают тетраборат натрия (буру) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Водные растворы его, благодаря гидролизу, имеют щелочную реакцию:



Образующийся 2 моль NaOH оттитровывают соляной кислотой:



В ходе титрования равновесие гидролиза тетрабората натрия смещается вправо, и все новые количества щелочи поступают в раствор до тех пор, пока соль полностью не прореагирует.

Из суммарного уравнения:



видно, что в результате реакции накапливается слабая ортоборная кислота, следовательно, pH раствора в точке эквивалентности будет меньше 7, и для титрования следует взять метиловый оранжевый (или метиловый красный) индикатор.

1. Приготовление 100 мл исходного раствора тетрабората натрия (буры).

$$M(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 381,4 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = \frac{M}{2} = 190,7 \text{ г/моль-экв.}$$

Для приготовления 100 мл 0,1 н раствора требуется 190,7 · 0,1 · 0,1 = 1,907 г буры. Но отвесить точно вычисленное количество

трудно. Поэтому в маленькой пробирке или на часовом стекле берут навеску свежеперекристаллизованной (не выветрившейся) буры около 2 г, с точностью до 0,0002 г, переносят при помощи воронки в мерную колбу емкостью 100 мл, обмывая воронку, приливают немного *горячей воды, так как в холодной буре растворяется плохо*. Добившись полного растворения, охлаждают колбу водой под краном и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают, закрыв колбу пробкой.

Титр буры вычисляют, как обычно, делением навески на объем раствора. Положим, что навеска буры составляла 1,8764 г, тогда:

$$T = \frac{1,8764\text{г}}{100\text{мл}} = 0,01876 \text{ г/мл.}$$

Эквивалентную концентрацию раствора вычисляют по формуле:

$$C_{\text{экв}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{экв}}} = \frac{0,01876 \cdot 1000}{190,7} = 0,09837 \text{ моль-экв/л;}$$

$$C_{\text{экв}} = 0,09837 \text{ н.}$$

Величины титра и эквивалентной концентрации раствора всегда должны иметь четыре значащих цифры.

2. Установка эквивалентной концентрации раствора соляной кислоты по буре.

Титрование проводят с метиловым оранжевым путем приливания соляной кислоты из бюретки к раствору буры.

Порядок проведения работы

1. Тщательно вымытую бюретку дважды ополаскивают небольшими порциями раствора HCl для удаления остатков воды. Пользуясь воронкой, наполняют бюретку раствором соляной кислоты так, чтобы мениск его был несколько выше нулевого деления. Заполняют раствором оттянутую трубку, вытеснив из нее пузырьки воздуха, убирают воронку (так как с нее может капать раствор) и, выпуская лишнюю кислоту, устанавливают нижний край мениска на нулевом делении. В таком состоянии бюретка подготовлена к работе.

2. Чистую пипетку емкостью 10 мл ополаскивают раствором буры и отмеряют 10 мл его в коническую колбу для титрования. Последнюю каплю жидкости из пипетки не выдувают, а только прикасаются ее концом к стенке колбы. К раствору буры приливают одну каплю метилового оранжевого (раствор буры должен окраситься в желтый цвет).

3. Для удобства титрования в другой конической колбе готовят раствор «свидетеля»: отмеряют в нее 20 мл дистиллированной воды, прибавляют одну каплю метилового оранжевого и несколько капель соляной кислоты. Раствор «свидетеля» должен быть слабо-розовым.

4. На плоскость штатива кладут лист белой бумаги (экран), ставят на него колбу с раствором «свидетеля» и колбу с исходным раствором буры. Титруют желтый раствор буры раствором соляной кислоты до тех пор, пока цвет раствора «свидетеля» и цвет раствора буры не станет одинаковым. Титрование проводят 3-4 раза до получения сходящихся результатов (т.е. результаты должны отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл).

Серию результатов титрования записывают в лабораторный журнал.

Допустим, что на 10 мл 0,1 н раствора буры при четырех титрованиях было израсходовано 9,5; 9,7; 9,8 и 9,8 мл соляной кислоты. Первое из этих чисел отбрасывают как сильно отклонившуюся величину. Из остальных трех отсчетов берут среднее (цифры приведены для примера).

$$V_{\text{ср}}(\text{HCl}) = \frac{9,7 + 9,8 + 9,8}{3} = 9,77 \text{ мл},$$

$$V_{\text{ср}}(\text{HCl}) = 0,00977 \text{ л}.$$

По закону эквивалентов для реагирующих растворов вычисляют эквивалентную концентрацию раствора соляной кислоты:

$$C_{\text{экв1}} \cdot V_1 = C_{\text{экв2}} \cdot V_2;$$

$$C_{\text{экв}}(\text{HCl}) \cdot 0,00977 = 0,1 \cdot 0,01;$$

$$C_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 0,1024 \text{ н}.$$

Рабочий титрованный раствор соляной кислоты используют для последующих определений.

Зная $C_{\text{экв}}(\text{HCl})$, можно вычислить титр этого раствора:

$$T(\text{HCl}) = \frac{C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}}}{1000} = \frac{0,1024 \cdot 36,5}{1000} = 0,003737 \frac{\text{г}}{\text{моль}};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{HCl}) = \frac{M}{1} = 36,5 \text{ г/моль-экв}.$$

Лабораторная работа №8. Определение количественного содержания щелочи (KOH) в заданном растворе

Порядок проведения работы.

В исследуемый раствор щелочи добавляют 1-2 капли метилоранжа, титруют соляной кислотой, эквивалентная концентрация которой определена по буре в предыдущей работе, до перехода желтой окраски в слабо-розовую, сравнивая окраску со «свидетелем». По объему соляной кислоты, пошедшей на титрование, производят расчет.

По закону эквивалентов:

$$n_{\text{экв(щ)}} = n_{\text{экв(к)}};$$

$$\frac{m}{M_{\text{экв}}} = V_{(\text{HCl})} \cdot C_{\text{экв}(\text{HCl})};$$

$$m_{\text{щ}} = V_{(\text{HCl})} \cdot C_{\text{экв}(\text{HCl})} \cdot M_{\text{экв(щ)}}.$$

Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. Какие условия необходимы для успешного проведения объемного (титриметрического) анализа?
2. Какой закон лежит в основе всех методов объемного анализа? Как он формулируется? Напишите его математическое выражение.
3. Что такое титр, эквивалентная концентрация, точка эквивалентности? Какая формула связывает титр и эквивалентную концентрацию?
4. В чем суть метода нейтрализации? Как практически определить момент окончания реакции в методе нейтрализации?
5. Какие вещества называются индикаторами? Что такое область перехода индикатора? Области перехода каких индикаторов вы знаете?
6. Почему в методе нейтрализации необходимо использовать индикаторы? От чего зависит выбор индикатора в методе нейтрализации? Сформулируйте правило подбора индикатора.
7. Какие индикаторы можно использовать при титровании:
 - а) сильной кислоты сильным основанием (или наоборот);
 - б) слабой кислоты сильным основанием (или наоборот);

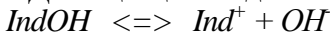
в) слабого основания сильной кислотой (или наоборот)?

8. Укажите, какую из перечисленных ниже солей можно использовать в методе нейтрализации:

Na_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$, K_2CO_3 . Объясните правильность выбора.

Напишите уравнение гидролиза этой соли.

9. Диссоциацию индикатора можно выразить уравнением:



синий желтый

Определите окраску индикатора в нейтральной, кислой и щелочной среде.

10. Рассчитайте молярные массы эквивалентов H_2SO_4 и $Ba(OH)_2$ в реакциях полной нейтрализации и в реакциях неполной нейтрализации.

11. Сколько граммов $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ содержится в 400 мл 0,1 н р-ра? Рассчитайте титр этого раствора.

Ответ: 7,628 г; 0,01907 г/мл

12. Определите эквивалентную концентрацию раствора ортофосфорной кислоты, если в 3л раствора содержится 19,6 г H_3PO_4 .

Ответ: 0,2 н.

13. Сколько граммов $Ca(OH)_2$ требуется для нейтрализации 0,5 моль-экв. кислоты?

Ответ: 18,5 г

14. Определите эквивалентную концентрацию раствора H_2SO_4 , если известно, что на нейтрализацию 0,09 моль-экв. щелочи необходимо 20 мл раствора этой кислоты.

Ответ: 4,5 н.

15. Сколько граммов гидроксида натрия было в растворе, если на нейтрализацию этого раствора израсходовано 25 мл 0,8 н раствора соляной кислоты?

Ответ: 0,8 г

16. Какой объем 0,03 н раствора уксусной кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,0855 г $Ba(OH)_2$?

Ответ: 33 мл

17. Сколько граммов KOH содержится в 1л 25%-го раствора ($\rho=1,24$ г/мл)? Рассчитайте титр и эквивалентную концентрацию этого раствора.

Ответ: 310 г; 0,31 г/мл; 5,54 н.

18. На нейтрализацию 12 мл раствора HNO_3 с титром 0,008505 г/мл израсходовано 36 мл раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Рассчитайте $C_{\text{экв}}$ раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ответ: 0,045 н.

2.1.2 Оксидиметрические (редоксиметрические) методы объемного анализа

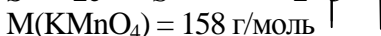
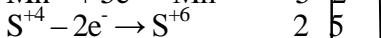
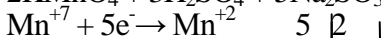
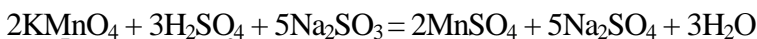
В основе этих методов лежат окислительно-восстановительные реакции. По видам рабочих растворов, применяемых для анализа, оксидиметрические методы анализа делятся на:

- а) перманганатометрию (раствор KMnO_4 в кислой среде);
- б) хроматометрию (раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в щелочной среде);
- в) йодометрию (раствор KI или I_2 в нейтральной среде).

Метод перманганатометрии

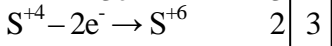
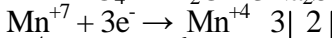
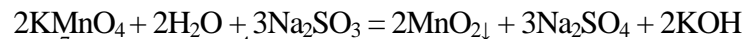
Перманганатометрией называют метод титриметрического анализа, при котором рабочим раствором служит раствор перманганата калия. Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральной среде.

1. В кислой среде Mn^{+7} , входящий в состав KMnO_4 , восстанавливается до бесцветных катионов Mn^{+2} .



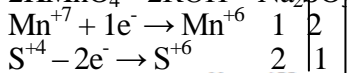
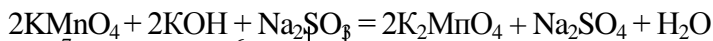
$$\text{M}_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{5} = \frac{158}{5} = 31,61 \text{ г/моль-экв.}$$

2. При титровании в нейтральной среде Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} (обычно до MnO_2 , представляющего собой осадок бурого цвета):



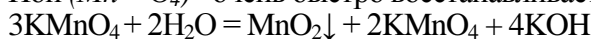
$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{3} = \frac{158}{3} = 52,67 \text{ г/моль-экв.}$$

3. При титровании в щелочной среде Mn^{+7} восстанавливается до $(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{-2}$, который окрашивает раствор в зеленый цвет:



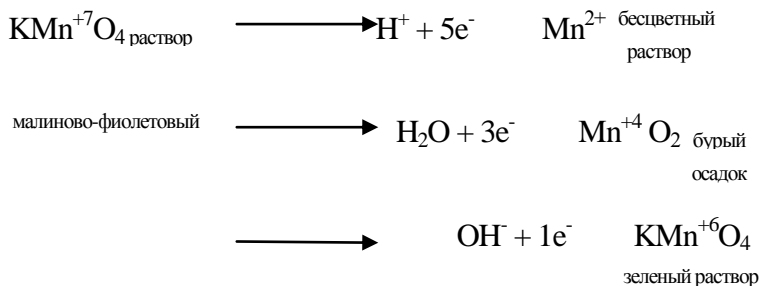
$$M_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M}{1} = \frac{158}{1} = 52,67 \text{ г/моль-экв.}$$

Ион $(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{-2}$ очень быстро восстанавливается до MnO_2 :



То есть при окислении в нейтральной и щелочной среде в конечном итоге образуется бурый осадок MnO_2 .

Схематически процесс окисления KMnO_4 в кислой, нейтральной и щелочной среде можно изобразить следующим образом:



Особенности метода

1. Перманганатометрия проводится в кислой среде, так как окислительные свойства KMnO_4 в кислой среде гораздо выше, чем в щелочной и нейтральной. Кроме этого, только в кислой среде в результате реакции образуются бесцветные ионы Mn^{2+} . При окислении в щелочной и нейтральной среде выпадает осадок MnO_2 , сильно затрудняющий фиксирование момента окончания реакции.

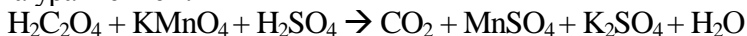
2. В перманганатометрии не применяются индикаторы, так как в точке эквивалентности 1 избыточная капля приливаемого

перманганата вызывает появление розовой окраски. Таким образом, индикатором является сам раствор $KMnO_4$.

3. Перманганат калия под действием света буреет, поэтому его хранят в темной посуде.

Лабораторная работа № 9. Определение молярной концентрации эквивалента и титра перманганата калия по щавелевой кислоте

Реакция, протекающая при титровании, может быть описана уравнением:



Уравняйте реакцию методом электронного баланса, рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

Порядок проведения анализа.

1. Бюретку заполняют раствором перманганата калия.

2. В коническую колбу отмеряют 20 мл 2 н H_2SO_4 и 10 мл 0,02 н щавелевой кислоты, смесь нагревают до 70.....80°C, не доводя до кипения, так как при кипении разлагается щавелевая кислота.

3. Горячий раствор титруют из бюретки раствором $KMnO_4$, при этом первые 1-2 мл приливают медленно, по каплям, добавляя каждую из них после обесцвечивания предыдущей, и сильно перемешивают раствор. По мере накопления в растворе продуктов реакции обесцвечивание перманганата будет происходить быстрее, так как $MnSO_4$ катализирует реакцию.

4. Титрование считается законченным, когда появится устойчивая розовая окраска, не исчезающая в течение минуты. Чтобы лучше заметить бледно-розовую окраску, рекомендуют ставить колбу на лист белой бумаги.

Если в процессе титрования вместо розовой окраски получилась буро-коричневая, то, очевидно, сделано какое-то упущение (например, прилито недостаточно H_2SO_4), и анализ повторяют.

Титрование проводят 3-4 раза до получения сходящихся результатов (т.е. результаты должны отличаться друг от друга не более чем на 0,1 мл).

Вычисляют средний объем раствора $KMnO_4$ и рассчитывают эквивалентную концентрацию раствора

перманганата калия, используя закон эквивалентов для реагирующих растворов:

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) = C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4);$$

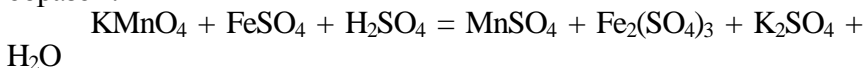
$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4)}.$$

Зная эквивалентную концентрацию раствора перманганата калия, можно вычислить его титр по формуле:

$$T = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000} \text{ г/мл}$$

Лабораторная работа №10. Определение количественного содержания железа в соли Мора

Соль Мора – это двойная соль, имеющая состав $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Но реагирует с перманганатом калия только FeSO_4 , поэтому уравнение реакции взаимодействия соли Мора с KMnO_4 в кислой среде можно записать следующим образом:



Уравняйте реакцию методом электронного баланса, рассчитайте молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

Порядок проведения анализа.

1. В испытуемый раствор соли Мора добавляют 20 мл H_2SO_4 и титруют раствором KMnO_4 (эквивалентная концентрация его уже определена в предыдущей работе) до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1-2 минут.

Для расчетов используют закон эквивалентов:

$$m(\text{Fe}) = V(\text{KMnO}_4) \cdot C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}),$$

где $m(\text{Fe})$ - масса железа, г;

$C_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4)$ – молярная концентрация эквивалента KMnO_4 , моль-ЭКВ/л;

$M_{\text{экв}}(\text{Fe})$ – молярная масса эквивалента железа (!), г/моль-экв.;

$V(\text{KMnO}_4)$ – объём раствора KMnO_4 , израсходованного на титрование, л.

Контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы

1. В чем сущность перманганатометрии? Почему не нужен индикатор для перманганатометрических определений?

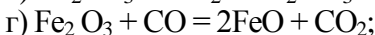
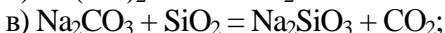
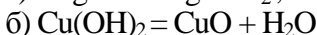
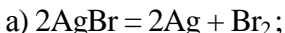
2. Какие реакции называются окислительно-восстановительными, чем они отличаются от других химических реакций?

3. В чем сущность процессов окисления и восстановления?

4. Какие элементы периодической системы Д.И. Менделеева обладают наиболее сильными окислительными и восстановительными свойствами?

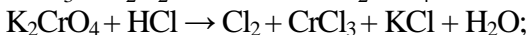
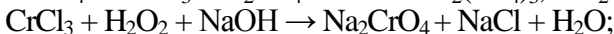
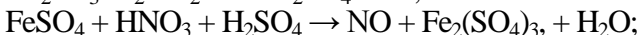
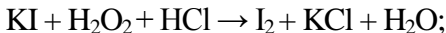
5. Назовите наиболее распространенные окислители и восстановители.

6. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными:



7. Как определить $M_{\text{экв}}$ окислителя и восстановителя?

8. Рассчитайте $M_{\text{экв}}$ окислителей и восстановителей в следующих реакциях. Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса:



9. Какое действие оказывает свет на раствор перманганата калия при его хранении?

10. Почему титрование раствора щавелевой кислоты раствором перманганата калия в кислой среде необходимо вести при температуре 70...80°C?

11. Почему раствор, содержащий щавелевую и серную кислоты, нельзя доводить до кипения?

12. Сколько граммов перманганата калия нужно взять для приготовления 1 л его раствора, если $T = 0,008348$ г/мл? Среда кислая.

Ответ: 8,35 г

13. Навеску KMnO_4 в 1,875 г растворили и довели объем раствора водой до 500 мл. Вычислите $C_{\text{экв}}$ раствора для реакции: а) в кислой среде; б) в щелочной среде.

Ответ: а) 0,1187 н; б) 0,02373 н

14. На окисление 25 мл 0,02 н раствора соли Мора требуется 40 мл KMnO_4 раствора. Определите $C_{\text{экв}}$ и титр раствора KMnO_4 .

Ответ: 0,0125 н; 0,0003951 г/мл

15. Сколько перманганата калия потребуется на окисление 0,3 моль-экв. щавелевой кислоты в кислой среде?

Ответ: 9,483 г

16. Сколько граммов KMnO_4 необходимо для приготовления 5 л раствора, титр которого равен 0,00316 г/мл, в кислой среде?

Ответ: 15,8 г

17. Какой объем 0,02 н раствора KMnO_4 требуется для окисления 0,1 моль-экв. соли Мора?

Ответ: 5 л

РАЗДЕЛ 8. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Тема 11. Химия s - элементов

Все элементы главных подгрупп I и II групп Периодической системы, а также водород и гелий, относят к s-элементам (всего 13 элементов).

Электронная структура внешнего энергетического уровня имеет вид ns^1 и ns^2 соответственно.

Все они, кроме *водорода* и *гелия*, являются металлами. Металлы I группы называют *щелочными*, так как они реагируют с водой, образуя щелочи. Металлы II группы, за исключением бериллия и магния, называют *щелочноземельными*. Франций, заверша-

ющий I группу, и радий, завершающий II группу, являются *радиоактивными*.

Химические свойства s-элементов сходны между собой – они легко отдают свои валентные электроны, т.е. являются типичными восстановителями, и образуют ионы с устойчивыми конфигурациями благородных газов.

Высокая восстановительная активность щелочных и щелочноземельных металлов проявляется в очень низких значениях их потенциалов (энергий) ионизации (ПИ) и электроотрицательностей (ЭО). Это активные металлы. Сверху вниз по группе их активность увеличивается, так как уменьшаются потенциалы ионизации. Как правило, они образуют соединения с ионным типом связи (кроме водорода – ковалентная связь).

Наиболее характерная степень окисления: +1, +2. У атомов s-элементов второй группы более устойчивая электронная конфигурация, состоящая из заполненного двумя электронами s-подуровня и незаполненного 2p-подуровня.

Большинство природных соединений калия, натрия растворимы в воде и слабых кислотах. Поэтому ионы этих металлов могут мигрировать из водных растворов в организм растений, животных, человека.

При обычных условиях s-металлы находятся в кристаллическом состоянии.

Вопросы для подготовки к семинару

1. Чем определяется принадлежность элементов к семейству s-элементов?
2. Какие степени окисления могут проявлять s-элементы?
3. Каковы значения стандартных электродных потенциалов, характерных для щелочных металлов?
4. Почему литий имеет наибольший электродный потенциал по сравнению с другими элементами своей подгруппы?
5. Каков характер связей, образуемых щелочными металлами в кристаллических решетках их соединений?
6. Почему для щелочноземельных металлов более характерно образование комплексных соединений, чем для щелочных?
7. Почему литий проявляет большое сходство в свойствах с магнием?
8. Почему фториды щелочноземельных металлов малорастворимы в воде, а хлориды хорошо растворимы?

9. Почему щелочные и щелочноземельные металлы более склонны к образованию катионов?

10. Чем объясняется увеличение термической устойчивости карбонатов от магния к бария?

11. Какие кислородные соединения образуются при горении щелочных металлов в кислороде?

12. Каковы способы получения щелочных и щелочноземельных металлов?

13. Почему для щелочноземельных элементов практически невозможно получение отрицательно заряженных ионов?

14. Чем отличается поведение щелочных металлов в воде от поведения в жидком аммиаке?

Тема 12. Химия p-элементов

Неорганическая химия углерода, кислорода, серы, азота, фосфора, галогенов. Их биологическая роль. 3-8 группы элементов периодической системы.

Большинство известных на Земле соединений – соединения p-элементов. Их изучение особенно важно, т.к. пять из них (углерод, азот, кислород, азот и фосфор) являются органогенами и составляют основу всех живых систем, а фтор, хлор и йод – незаменимые микроэлементы.

К p-элементам относятся непереходные металлы и большинство неметаллов. p-элементы имеют различные свойства, как физические, так и механические. p-неметаллы - это высокореакционные, как правило, вещества, имеющие сильную электроотрицательность, p-металлы - умеренно активные металлы, причём их активность повышается в группе.

p-элементы имеют общую электронную конфигурацию ns^2np^{1-6} и образуют подгруппы IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA и VIIIA периодической системы.

В подгруппе IIIA рассматривают отдельно B, Al и подгруппу галлия (Ga, In, Tl), в IVA – C, Si и подгруппу германия (Ge, Sn, Pb), в VA – N, P и подгруппу мышьяка (As, Sb, Bi), в VIA – O и подгруппу халькогенов (S, Se, Te, Po), в VIIA – галогены (F, Cl, Br, I, At), в VIIIA – Ne, Ar и подгруппу криптона (Kr, Xe, Rn). В отличие от s-элементов, p-элементы поливалентны. Высшие положительные степени окисления равны номеру группы, отрицательные – числу неспаренных электронов для элементов IVA–VIIA подгрупп. Промежуточные на 2 меньше. Для элементов подгруппы Kr

возможны только формально положительные четные степени окисления.

При переходе сверху вниз в подгруппах возрастает разница энергий s- и p-подуровней, поэтому легким элементам свойственны высшие степени окисления, тяжелым – низшие. Так, в подгруппе IVA стабильность соединений Э^{2+} возрастает в ряду $\text{Ge}^{2+} < \text{Sn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$. В той же последовательности уменьшается устойчивость соединений Э^{4+} . Подтверждением этому служит изменение термической устойчивости водородных соединений ЭH_4 .

Восстановительные свойства p-элементов в группе сверху вниз усиливаются, а окислительные ослабевают. Окислителями и восстановителями являются соединения, в которых элементы находятся в неустойчивых степенях окисления и в ходе реакции переходят в более устойчивые. Так, для элементов IVA подгруппы стабильность степени окисления +2 увеличивается с ростом порядкового номера. Если Ge^{+2} – сильный восстановитель, то Pb^{+4} – энергичный окислитель.

Окислительная активность Pb^{+4} проявляется в реакции при разрядке свинцового аккумулятора



Элементы-неметаллы склонны образовывать молекулярные водородные соединения с ковалентными связями.

Все простые вещества, образуемые атомами этих элементов (за исключением азота) – твердые. Для многих элементов характерна аллотропия (B, C, Sn, P, As). Устойчивых молекулярных веществ всего три: азот N_2 , белый фосфор P_4 и желтый мышьяк As_4 .

Вопросы для подготовки к семинару

1. Чем определяется принадлежность элементов к семейству p-элементов?
2. Какие степени окисления могут проявлять p-элементы?
3. Прокомментируйте изменения атомных радиусов у элементов семейства по группе и по периоду.
4. Каков характер связей, образуемых атомами в их соединениях?
5. Каковы способы получения неметаллов?
6. Прокомментируйте общие химические свойства, проявляемые неметаллами p-семейства
7. Дайте общую характеристику (по плану) углерода, кислорода, азота, серы, фосфора и хлора.

План – характеристика элемента

1. Положение в периодической системе Д.И. Менделеева, строение атома, электронно-графические формулы;
2. Валентности и степени окисления, проявляемые элементами, в различных соединениях;
3. Нахождение в природе, биологическая роль в организме животных и растений;
4. Физические и химические свойства, способы получения.

Тема 13. Химия d-элементов

К d-элементам относят те элементы, атомы которых содержат валентные электроны на $(n-1)d$ -уровнях и составляют побочные (IIIB–VIIB, IB, IIB) подгруппы, занимая промежуточное положение между типичными s-металлами (IA, IIA) и p-элементами. Из 109 элементов периодической системы 37 относятся к d-элементам; из них последние 7 радиоактивны и входят в незавершенный седьмой период. Электронное строение атомов d-элементов определяет их химические свойства. 3d-Элементы по химическим свойствам существенно отличаются от 4d- и 5d-элементов.

Атомы d-элементов характеризуются общей электронной формулой $(n-1)d^{1-10}ns^{0-2}$. Некоторые из тяжелых d-элементов не являются полными электронными аналогами. Увеличение числа электронов иногда сопровождается немонотонностью заселения d-орбиталей. Это обусловлено сближением энергий $(n-1)d$ - и ns-орбиталей и усилением межэлектронного взаимодействия к концу периода.

По мере увеличения числа d-электронов в периоде они могут переходить с одного уровня на другой для достижения одной из наиболее устойчивых конфигураций (d^5 , d^{10}). Такие переходы реализуются, например, в случае $\text{Cr}(3d^5 4s^1)$, $\text{Cu}(3d^{10} 4s^1)$, $\text{Mo}(4d^5 5s^1)$, $\text{Ag}(4d^{10} 5s^1)$.

d-элементы обладают некоторыми особенностями по сравнению с элементами главных подгрупп.

Поскольку часть валентных электронов находится на s-орбиталях, то проявляемые ими низшие степени окисления как правило равны 2. Исключение составляют элементы, ионы которых Э^{+3} и Э^{+} имеют устойчивые конфигурации d^0 , d^5 и d^{10} : Sc^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} .

Соединения, в которых d-электроны находятся в промежуточных степенях окисления, проявляют амфотерные свойства и окислительно-восстановительную двойственность.

d-элементы IIIB–VIIB подгрупп в высших степенях окисления по свойствам подобны соответствующим p-элементам. Так, в высших степенях окисления Mn (VII) и Cl (VII) являются электронными аналогами.

В периоде с ростом заряда ядра восстановительные свойства металлов уменьшаются, достигая минимума у элементов IB группы. Тяжелые металлы VIIIB и IB групп за свою инертность названы благородными.

Окислительно-восстановительные тенденции соединений d-элементов определяются изменением устойчивости высших и низших степеней окисления в зависимости от положения их в периодической системе. Соединения с максимальной степенью окисления элемента проявляют исключительно окислительные свойства, а с низшей – восстановительные. Так, соединения хрома (VI) (CrO_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и марганца (VII) (Mn_2O_7 , KMnO_4) – сильные окислители, а WO_3 , Re_2O_7 и соли соответствующих им кислот (H_2WO_4 , HReO_4) восстанавливаются с трудом.

На кислотно-основные свойства гидроксидов d-элементов влияют те же факторы (величина ионного радиуса и заряд иона), что и на гидроксиды p-элементов.

Гидроксиды низших степеней окисления d-элементов обычно проявляют основные свойства, а отвечающие высшим степеням окисления – кислотные. В промежуточных степенях окисления гидроксиды амфотерны. Особенно отчетливо изменение кислотно-основных свойств гидроксидов при изменении степени окисления проявляется в соединениях марганца. В ряду $\text{Mn}(\text{OH})_2 - \text{Mn}(\text{OH})_3 - \text{Mn}(\text{OH})_4 - \text{H}_2\text{MnO}_4 - \text{HMnO}_4$ свойства гидроксидов меняются от слабого основания $\text{Mn}(\text{OH})_2$ через амфотерные $\text{Mn}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_4$ к сильным кислотам H_2MnO_4 и HMnO_4 .

В пределах одной подгруппы гидроксиды d-элементов одинаковой степени окисления характеризуются увеличением основных свойств при движении сверху вниз. Например, в IIIB группе $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – слабое, а $\text{La}(\text{OH})_3$ – сильное основание. Элементы IVB группы Ti, Zr, Hf образуют амфотерные гидроксиды $\text{E}(\text{OH})_4$, но кислотные свойства их ослабевают при переходе от Ti к Hf.

Вопросы для подготовки к семинару

1. Чем определяется принадлежность элементов к семейству d-элементов?
2. Какие степени окисления могут проявлять d-элементы?
3. Прокомментируйте изменения атомных радиусов у элементов семейства по группе и по периоду.
4. Каков характер связей, образуемых атомами в их соединениях?
5. Каковы способы получения металлов и их сплавов?
6. Прокомментируйте общие химические свойства, проявляемые металлами d-семейства
7. Дайте общую характеристику (по плану) хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Основы общей химии: Учебное пособие/В.И. Елфимов, 2-е изд.- М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015.- 256 с.: 60×90 1/16.- (Высшее образование: Бакалавриат) (Переплет) ISBN 978-5-16-010066-1

2. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учеб. пос. / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек и др.- 2-е изд., стер.- М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. Знание, 2014.- 542 с.: ил.: 60×90 1/16.- (Высш. обр.: Бакалавр.). (п) ISBN 978-5-16-004685-3

Дополнительный

1. Князев, Д.А. Неорганическая химия./ Д.А. Князев, С.Н. Смарыгин. – М.: Юрайт 2012. – 592 с.

2. Иванов, В.Г. Неорганическая химия. Краткий курс / В.Г. Иванов, О.Н. Гева. – М.: КУРС. Инфра-М, 2014. – 256 с. (ЭБС Инфра-М)

3. Цитович, И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – СПб.: Лань, 2004. – 495 с.

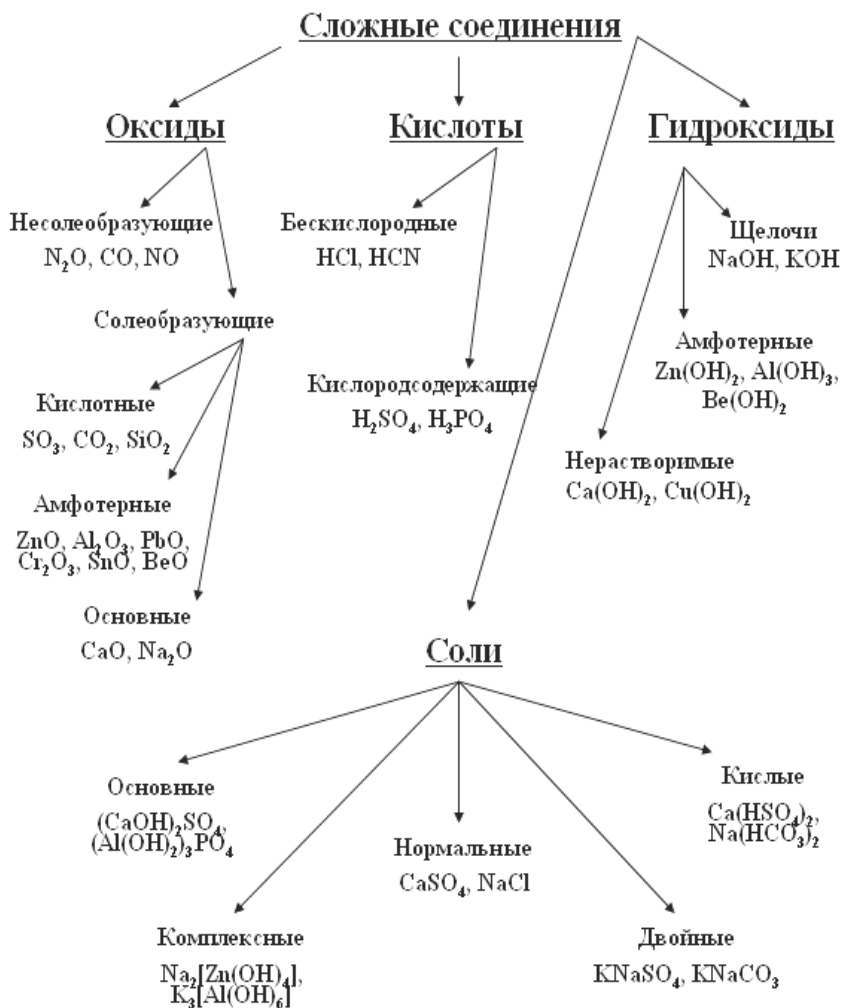
ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Фундаментальные постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,6606 \times 10^{-27}$ кг
Молярный объем идеального газа	$V_o = RT_o/\rho_o$	22,4138 л/моль
Нормальная атмосфера	P	101325 Па
Постоянная Авогадро		$6,02204 \times 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k = R/N_A$	$1,38066 \times 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка	h	$6,62618 \times 10^{-34}$ Дж×с
Постоянная Фарадея	F	$9,6484 \times 10^4$ л/моль
Электрическая постоянная	ϵ_o	$8,85419 \times 10^{-12}$ Ф×м ⁻¹
Универсальная газовая постоянная <i>Несистемные единицы</i>	R	8,31441 Дж/(К×моль) 0,82057 л×атм/(град×моль) 1,9872 кал/(К×моль)
Скорость света в вакууме		2,997925м/с

Основные классы неорганических соединений



Приложение 3

Номенклатура кислот и средних солей

Название кислоты	Формула	Название соли	
		тривиальная номенклатура	международная номенклатура
Азотистая	HNO_2	Азотисто-кислые	Нитриты
Азотная	HNO_3	Азотно-кислые	Нитраты
Борная (орто)	H_3BO_3	Борно-кислые	Бораты
Бромисто-водородная	HBr	Бромистые	Бромиды
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Двуххромовокислые	Дихроматы
Иодоводородная	HI	Йодистые	Иодиды
Кремневая	H_2SiO_3	Кремнекислые	Силикаты
Марганцовая	HMnO_4	Марганцово-кислые	Перманганаты
Серная	H_2SO_4	Серно-кислые	Сульфаты
Сернистая	H_2SO_3	Сернисто-кислые	Сульфиты
Сероводородная	H_2S	Сернистые	Сульфиды
Хлороводородная(соляная)	HCl	Хлористые	Хлориды
Угольная	H_2CO_3	Углекислые	Карбонаты
Уксусная	CH_3COOH	Уксусно-кислые	Ацетаты
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	Фосфорно-кислые (орто)	Фосфаты (орто)
Фосфорная (мета)	HPO_3	Фосфорно-кислые (мета)	Фосфаты (мета)
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фтористые	Фториды
Хлорноватистая	HClO	Хлорноватисто-кислые	Гипохлориты
Хлористая	HClO_2	Хлористо-кислые	Хлориты
Хлорноватая	HClO_3	Хлорновато-кислые	Хлораты
Хлорная	HClO_4	Хлорно-кислые	Перхлораты
Хромовая	H_2CrO_4	Хромово-кислые	Хроматы
Цианисто-водородная (синильная)	HCN	Цианистые	Цианиды
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Щавелево-кислые	Оксалаты

**Растворимость солей, кислот и гидроксидов
(оснований) в воде**

Катио- ны	Анионы											
	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		р	р	р	р	р	р	р	р	н	р	р
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	-	р	р
Ba ²⁺	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	р	р
Ca ²⁺	м	р	р	р	м	н	м	н	н	н	р	р
Mg ²⁺	н	р	р	р	м	н	р	н	н	-	р	р
Al ³⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	м
Mn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Zn ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Cr ²⁺	н	р	р	р	-	-	р	н	-	-	р	р
Fe ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	и	н	-	р	р
Fe ³⁺	н	р	р	р	н	-	р	н	-	-	р	р
Co ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Ni ²⁺	н	р	р	р	н	н	р	н	н	-	р	р
Sn ²⁺	н	р	р	н	н	-	р	н	-	-	р	р
Pb ²⁺	н	м	м	н	н	н	н	н	н	-	р	р
Cu ²⁺	н	р	р	-	н	н	р	н	-	-	р	р
Ag ⁺	-	н	н	н	н	н	м	н	н	-	р	р
Hg ⁺	.	н	н	н	н	-	м	н	н	-	р	м
Hg ²⁺	-	р	н	н	н	-	р	н	-	-	р	р

Обозначения: р — растворимое вещество; н — нерастворимое; м — малорастворимое; «-» не существует в растворе вследствие гидролиза или не получено.

Плотность водных растворов хлорида натрия при 20°C

Плотность ρ , г/мл	Концентрация		
	% (масс.)	моль/л	г/л
1,005	1	0,1720	10,05
1,012	2	0,3464	20,24
1,027	4	0,7026	41,06
1,041	6	1,060	62,48
1,056	8	1,445	84,47
1,071	10	1,831	107,0
1,086	12	2,228	130,2
1,100	14	2,636	154,1
1,116	16	3,055	178,5
1,132	18	3,485	203,7
1,148	20	3,927	229,5
1,164	22	4,380	256,0
1,180	24	4,846	283,2
1,197	26	5,325	311,2

Криоскопические и эбулиоскопические константы

Растворитель	K_K	$t^{\circ}_{\text{зам}} \text{ C}$	K_E	$t^{\circ}_{\text{кип}} \text{ C}$
Анилин	5,87	-5,96	3,22	+184,4
Ацетон	2,40	-94,60	1,48	+56,0
Бензол	5,10	+5,40	2,57	+80,2
Вода	1,85	0	0,52	+100,0
Диоксан	4,63	+11,70	3,27	+100,3
Кислота муравьиная	2,77	+8,40	2,40	+100,8
Кислота уксусная	3,90	+16,50	3,07	+118,5
Пиридин	4,97	-40,00	2,69	+115,8
Сероуглерод	-	-	2,29	+46,30
Хлороформ	4,90	-63,20	3,88	+61,20
Четыреххлористый углерод	2,98	-23,00	5,30	+76,70
Этилацетат	-	-	2,79	+75,50

Примечания: K_K - криоскопическая константа; K_E - эбулиоскопическая константа; $t^{\circ}_{\text{зам}}$ - температура замерзания чистого растворителя; $t^{\circ}_{\text{кип}}$ - температура кипения чистого растворителя.

Деление электролитов по силе

Сильные $\alpha \geq 30\%$	Средней силы $3\% < \alpha < 30\%$	Слабые $\alpha < 3\%$
		H ₂ O
Кислоты		
HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄ , H ₂ CrO ₄	HF, HClO ₂ , H ₃ PO ₄	H ₂ S, H ₂ SO ₃ , H ₂ CO ₃ , H ₂ SiO ₃ , HCN, HNO ₂ , CH ₃ COOH, HClO, H ₃ BO ₃
Основания		
NaOH, KOH, RbOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , CsOH	LiOH, Mg(OH) ₂	NH ₄ OH, Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ и все остальные гидрок- сиды
Соли		
NaCl, Al ₂ (SO ₄) ₃ и многие другие с ионной кристал- лической решет- кой	Различные соли в зависимости от раз- бавления раствора	Mg(CN) ₂ , ZnCl ₂ , HgCl ₂ , Fe(SNC) ₃ и другие соли многозарядных ионов

Приложение 8

**Степень диссоциации кислот, оснований и солей
в водных растворах при 18°C**

Электролит	Формула	Степень диссоциации	
		в 1 н растворах	в 0,1 н растворах
Кислоты			
Азотная	HNO ₃	82	92
Соляная	HCl	78	91
Бромистоводная	HBr	-	90
Иодистоводная	HI	-	90
Серная	H ₂ SO ₄	51	58
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	-	31
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	-	26
Фтороводородная	HF	-	15
Уксусная	CH ₃ COOH	0.4	1.3
Угольная	H ₂ CO ₃	-	0.17
Сероводородная	H ₂ S	-	0.07
Борная	H ₃ BO ₃	-	0.01
Синильная	HCN	-	0.007
Основания			
Гидроксид калия	KOH	77	89
Гидроксид натрия	NaOH	73	84
Гидроксид аммо- ния	NH ₄ OH	0.4	1,3
Соли			
Типа Me ⁺ An ⁻	KCl, KNO ₃		86
Типа Me ₂ An ²⁻	K ₂ CO ₃ , Na ₂ S		74
Типа Me ²⁺ A	BaCl ₂		73
Типа Me ₃ An ³⁻	K ₃ PO ₄		65
Типа Me ³⁺ An ³⁻	Cr(NO ₃) ₃ , AlCl ₃		60
Типа Me ²⁺ An ²⁺	CuSO ₄ , ZnSO ₄		40

Примечание. Для сильных электролитов приведены значения кажущейся степени диссоциации.

Константы диссоциации некоторых кислот и оснований

Вещество		К _д
HN ₃		$2,0 \times 10^5$
HNO ₂		$6,9 \times 10^{-4}$
HBO ₂		$7,5 \times 10^{-10}$
H ₃ BO ₃	I	$7,1 \times 10^{-10}$
	II	$1,8 \times 10^{-13}$
	III	$1,6 \times 10^{-14}$
H ₂ B ₄ O ₇	I	$1,8 \times 10^{-4}$
	II	$2,0 \times 10^{-8}$
H ₂ O ₂	I	$2,6 \times 10^{-12}$
	II	$\approx 10^{-25}$
H ₂ WO ₄	I	$6,3 \times 10^{-3}$
	II	$2,0 \times 10^{-4}$
H ₂ S ₂ O ₄	I	$5,0 \times 10^{-1}$
	II	$3,2 \times 10^{-3}$
H ₂ S ₂ O ₆	I	$6,3 \times 10^{-1}$
	II	$4,0 \times 10^{-4}$
H ₄ [Fe(CN) ₆]	III	$5,6 \times 10^{-3}$
	IV	$6,0 \times 10^{-5}$
H ₅ IO ₆	I	$2,5 \times 10^{-2}$
	II	$4,3 \times 10^{-9}$
	III	$1,0 \times 10^{-15}$
HIO ₃		$1,7 \times 10^{-1}$
H ₂ SiO ₃	I	$2,2 \times 10^{-10}$
	II	$1,6 \times 10^{-12}$
H ₂ MnO ₄	I	10^{-1}
	II	$7,1 \times 10^{-11}$
H ₂ MoO ₄	I	$2,9 \times 10^{-3}$
	II	$1,4 \times 10^{-4}$
H ₃ AsO ₄	I	$5,6 \times 10^{-3}$
	II	$1,7 \times 10^{-7}$
	III	$3,0 \times 10^{-12}$
H ₃ AsO ₃		$5,9 \times 10^{-10}$
H ₂ SnO ₃		4×10^{-10}
H ₂ SeO ₃	I	$1,8 \times 10^{-3}$
	II	$3,2 \times 10^{-9}$
H ₂ SeO ₄	I	1×10^{-3}
	II	$1,2 \times 10^{-2}$
H ₂ Se		$1,3 \times 10^{-4}$

Продолжение прилож. 9

	II	$1,0 \times 10^{-11}$
H_2SO_3	I	$1,4 \times 10^{-2}$
	II	$6,2 \times 10^{-8}$
H_2S	I	$1,0 \times 10^{-7}$
	II	$2,5 \times 10^{-18}$
HCN		$5,0 \times 10^{-10}$
H_3SbO_4	I	$4,0 \times 10^{-5}$
HSbO_2		$1,0 \times 10^{-11}$
H_2Te	I	$2,3 \times 10^{-3}$
	II	$6,9 \times 10^{-15}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	I	$2,5 \times 10^{-1}$
	II	$1,9 \times 10^{-2}$
H_2CO_3	I	$4,5 \times 10^{-7}$
	II	$4,7 \times 10^{-11}$
H_3PO_4	I	$7,1 \times 10^{-3}$
	II	$6,2 \times 10^{-8}$
	III	$5,0 \times 10^{-13}$
HF		$6,2 \times 10^{-4}$
HClO_2		$1,1 \times 10^{-2}$
HClO		$3,0 \times 10^{-8}$
HOCN		$2,7 \times 10^{-4}$
Al(OH)_3	III	$1,4 \times 10^{-9}$
NH_4OH		$1,7 \times 10^{-5}$
Ba(OH)_2	II	$2,3 \times 10^{-1}$
Ga(OH)_3	II	$1,6 \times 10^{-11}$
	III	4×10^{-12}
Fe(OH)_2	II	$1,3 \times 10^{-4}$
Fe(OH)_3	II	$1,8 \times 10^{-11}$
	III	$1,4 \times 10^{-12}$
Cd(OH)_2	II	$5,0 \times 10^{-3}$
Ca(OH)_2	II	$4,0 \times 10^{-2}$
Co(OH)_2	II	$4,0 \times 10^{-5}$
LiOH		$6,8 \times 10^{-1}$
Mg(OH)_2	II	$2,5 \times 10^{-3}$
Mn(OH)_2	II	$5,0 \times 10^{-4}$
Cu(OH)_2	II	$3,4 \times 10^{-7}$
Ni(OH)_2	II	$2,5 \times 10^{-5}$
Pb(OH)_2	I	$9,6 \times 10^{-4}$
	II	$3,0 \times 10^{-8}$
AgOH		$5,0 \times 10^{-3}$
Se(OH)_3	III	$7,6 \times 10^{-10}$
Sr(OH)_2	II	$1,5 \times 10^{-1}$
Th(OH)_4	IV	$2,0 \times 10^{-10}$
Cr(OH)_3	III	$1,0 \times 10^{-10}$

Окончание прилож.9

Zn(OH)_2	II	4×10^{-5}
NH_2OH		$8,9 \times 10^{-9}$
Лимонная кислота (HOOCCH_2) ₂ C(OH)COOH	I	$7,4 \times 10^{-4}$
	II	$2,2 \times 10^{-5}$
	III	$4,0 \times 10^{-7}$
	IV	$1,0 \times 10^{-6}$
Молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$	I	$1,5 \times 10^{-4}$
Муравьиная кислота HCOOH		$1,8 \times 10^{-4}$
Уксусная кислота CH_3COOH		$1,7 \times 10^{-5}$
Щавелевая кислота HOOCOOH	I	$5,6 \times 10^{-2}$
	II	$5,4 \times 10^{-5}$
Янтарная кислота $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	I	$1,6 \times 10^{-5}$

Приложение 10

**Коэффициенты активности некоторых электролитов
в растворах (при 298K)**

Концентрация, моль/1000г H_2O	Коэффициенты активности для электролитов						
	NaCl	KCl	NaOH	KOH	HCl	H_2SO_4	CaCl_2
0,001	0,965	0,966	0,966	0,966	0,966	0,830	0,840
0,01	0,874	0,901	0,900	0,900	0,904	0,544	0,580
0,1	0,778	0,769	0,776	0,766	0,796	0,265	0,518
0,5	0,681	0,651	0,693	0,712	0,758	0,156	0,448
1,0	0,657	0,607	0,679	0,735	0,809	0,132	0,500
2,0	0,668	0,576	0,700	0,683	1,010	0,128	0,792
5,0	0,874	-	1,060	1,670	2,380	0,208	0,890

Приложение 11

Коэффициенты активности ионов в водных растворах (при 298K)

Ионы	Коэффициент активности для ионной силы					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Приложение 12

Концентрации катионов водорода, гидроксид-ионов, pH и pOH для разбавленных водных растворов кислот, оснований, солей

Среда	$[H^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
Сильнокислая	10^0	0	10^{-14}	14
	10^{-1}	1	10^{-13}	13
	10^{-2}	2	10^{-12}	12
Кислая	10^{-3}	3	10^{-11}	11
	10^{-4}	4	10^{-10}	10
Слабокислая	10^{-5}	5	10^{-9}	9
	10^{-6}	6	10^{-8}	8
Нейтральная	10^{-7}	7	10^{-7}	7
Слабощелочная	10^{-8}	8	10^{-6}	6
	10^{-9}	9	10^{-5}	5
Щелочная	10^{-10}	10	10^{-4}	4
	10^{-11}	11	10^{-3}	3
Сильнощелочная	10^{-12}	12	10^{-2}	2
	10^{-13}	13	10^{-1}	1
	10^{-14}	14	10^0	0

Приложение 13

Важнейшие индикаторы

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	Красный ($pH < 3,1$)	Оранжевый ($3,1 < pH < 4,4$)	Желтый ($pH > 4,4$)
Метиловый красный	Красный ($pH < 4,2$)	Оранжевый ($4,2 < pH < 6,3$)	Желтый ($pH > 6,3$)
Фенолфталеин	Бесцветный ($pH < 8,0$)	Бледно-малиновый ($8,0 < pH < 9,8$)	Малиновый ($pH > 9,8$)
Лакмус	Красный ($pH < 5,0$)	Фиолетовый ($5,0 < pH < 8,0$)	Синий ($pH > 8,0$)

Приложение 14

Степень гидролиза 0,1 М растворов некоторых солей при 25°C

Формула соли	Степень гидролиза, %	Формула соли	Степень гидролиза, %
NaHSO_3	0,0002	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	0,5
NaH_2PO_4	0,0004	KCN	1,2
NaHCO_3	0,005	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3,5
NH_4Cl	0,007	Na_2CO_3	5,0
CH_3COONa	0,007	NH_4HS	7,0
NaHS	0,1	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	32,0
Na_2CO_3	0,13	Na_3PO_4	34,0
Na_2HCO_3	0,13	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	40,0
NaClO	0,18	Na_2S	99,0
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0,5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	99,0

**Термодинамические характеристики некоторых веществ
(стандартные условия)**

Вещество	ΔH^0 образования, кДж/моль	S^0 Дж/К·моль
H ₂	0	130,52
O ₂	0	205,18
N ₂	0	-
C (графит)	0	5,21
H ₂ O (жидк.)	-285,0	70,08
H ₂ O (пар)	-241,82	188,78
CO ₂	-393,51	213,65
CO	-110,53	195,57
C ₂ H ₂	226,75	200,08
CH ₄	-74,85	186,19
CH ₃ COOH	-484,2	160,44
CH ₃ OH	-201,17	126,8
Al ₂ O ₃	-1676,8	50,92
CaO	-635,5	-
Ca(OH) ₂	-1368,36	-
Fe ₂ O ₃	-822,10	84,96
SO ₃	-396,1	256,65
NH ₃	-46,10	192,7
NO	90,25	210,66
NO ₂	33,18	239,95
Cl ₂	0	222,95
Br ₂	0	152,21
I ₂	0	116,15
C ₆ H ₁₂ O ₆	-2820,1	-

**Относительная электроотрицательность элементов
(по Полингу)**

Группа							
1	2	3	4	5	6	7	8
H 2.1							
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.6	Cl 3.0	
K 0.9	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.7	Fe 1.9 Co 1.9 Ni 1.9
Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.6	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2 Rh 2.2 Pd 2.2
Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Li 1.0-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2 Ir 2.2 Pt 2.2
Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.9	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac-Md 1.1-1.2					

***Электродные потенциалы в водных растворах при 25°C и
при парциальном давлении газов, равном нормальному
атмосферному давлению***

Электродный процесс	Значение стандартного электродного потенциала (E°), В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	- 2,866
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,363
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,662
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,628
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	- 1,180
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,744
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	- 0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	- 0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,036
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,34
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,85
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	1,20
$\text{A}_4 + 3e = \text{A}_4$	1,50

Некоторые окислители и продукты их восстановления

Формула, название	Продукты восстановления окислителя
Галогены: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2	Галогенид-ионы: F^- , Cl^- , Br^- , I^-
Концентрированная серная кислота H_2SO_4	SO_2 - малоактивные металлы: Cu, Pb - более активные металлы: Zn, Fe, Al, H_2S - активные металлы: Ca, Mg
Концентрированная азотная кислота HNO_3	NO_2 – металлы; NO – неметаллы
Разбавленная азотная кислота HNO_3	O – малоактивные металлы: Cu, Pb, O_2 - более активные металлы: Zn, Fe, Al, NH_3 , NH_4^+ , NO_2 - активные металлы: Ca, Mg
Перманганат калия $KMnO_4$	Mn^{2+} - кислотная среда MnO_2^{2+} - нейтральная, слабощелочная среда; K_2MnO_4 – сильнощелочная среда
Бихромат калия $K_2Cr_2O_7$	Cr^{3+} - кислотная среда
Хромат калия K_2CrO_4	$[Cr(OH)_6]^{3-}$ -щелочная среда
Оксид свинца (4)	Оксид свинца (2)
Соли Fe (3)	Соли Fe(2)
Соли Bi(3)	Bi^0
Йодат калия KJO_3	I_2
Хлорноватистая кислота $HClO$, Гипохлориты ($KClO$)	Cl_2 , Cl^-
Бертолетова соль ($KClO_3$)	Cl_2 , Cl^-
Перекись водорода (H_2O_2)	H_2O

Некоторые восстановители и продукты их окисления

Восстановитель	Продукт окисления восстановителя	Окислитель	Среда или реагент	Продукт восстановления окислителя
Металлы	Me^{n+}	Галогены $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$		Ионы галогенов $2\text{F}^-, 2\text{Cl}^-, 2\text{Br}^-$
H_2	2H^+	H_2SO_4 конц.	С активными металлами	H_2S
$\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HF}, \text{HI}$ и их соли	$\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{F}_2, \text{I}_2$		С металлами средней активности	S^0
H_2S и сульфиды	S^0		С малоактивными металлами	SO_2
H_2SO_3 и сульфиты	H_2SO_4 и сульфаты	HNO_3 конц.	С металлами	NO_2
			С неметаллами	NO
HNO_2 и нитриты	HNO_3 и нитраты	HNO_3 разб.	С активными металлами	NH_3
			С металлами средней активности	N_2O
Соли с ионом Fe^{+2}	Соли с ионом Fe^{+3}		С малоактивными металлами	NO
Соли с ионом Cr^{+3}	Щелочная среда – CrO_2^{-2}	KMnO_4	Кислая среда (H_2SO_4)	$\text{Mn}^{+2}\text{SO}_4$
	Кислая среда – CrO_7^{-2}		Нейтральная среда	MnO_2
			Щелочная среда (KOH, NaOH)	$\text{K}_2\text{MnO}_4, \text{Na}_2\text{MnO}_4$
Соли с ионом Sn^{+2}	Sn^{+4}	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Кислая среда (H_2SO_4)	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
			Щелочная среда	KCrO_2

**Константы нестойкости некоторых
комплексных соединений**

Комплексный ион	Значение константы нестойкости, K_n	Комплексный ион	Значение константы нестойкости, K_n
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-37}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$4 \cdot 10^{-9}$	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-20}$	$[\text{NgCl}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$

Кисотно-щелочная классификация катионов

Показатель	Аналитическая группа					
	I	II	III	IV	V	VI
	K^+, Na^+, NH_4^+	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, (Pb^{2+})$	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{5+}, As^{3+}$	$Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$
Характеристика группы	Хлориды, сульфаты и гидроксиды растворимы в воде	Хлориды не растворимы в воде и разбавленных кислотах	Сульфаты не растворимы в воде и кислотах	Гидроксиды амфотерны, растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды не растворимы в избытке щелочи	Гидроксиды образуют растворимые аммиакаты
Групповой реагент	Не имеет	2 н раствор HCl	2 н раствор H_2SO_4	Избыток 4 н р-ра NaOH или KOH	Избыток 25%-го р-ра NH_4OH	Избыток 25% -го р-ра NH_4OH
Характер полученных соединений	Раствор K^+, Na^+, NH_4^+	Осадок $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Осадок $BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4, (PbSO_4)$	Раствор $AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{2-}$	Осадок $Mg(OH)_2, Mn(OH)_2, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Bi(OH)_3, H_2SiO_3, H_2SiO_4$	Раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_4]^{2+}, [Ni(NH_3)_4]^{2+}$

Классификация титриметрических методов анализа

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов	Вещества, применяемые для приготовления титрантов
Кислотно-основное $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH , Na_2CO_3
Окислительно- восстановительное $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 =$ $= a\text{Red}_1 + b\text{Ox}_2$	Перманганатомет- рия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия	KMnO_4 I_2 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KBrO_3 KIO_3 NH_4VO_3 TiCl_3 CrCl_2
Осадительное	Аргентометрия Роданидометрия Меркурометрия	AgNO_3 NH_4CNS $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
Комплексонометриче- ское	Комплексоно- метрия	ЭДТА

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Раздел 1. Классы неорганических соединений	7
Тема 1. Классификация химических веществ.....	7
Тема 2. Основные классы неорганических веществ.....	8
Раздел 2. Растворы	24
Тема 3. Понятие о растворах. Способы выражения концентрации и коллигативные свойства растворов.....	24
Тема 4. Реакции в растворах электролитов. Гидролиз солей.....	32
Раздел 3. Основные закономерности химических превращений	46
Тема 5. Энергетика химических процессов.....	46
Тема 6. Скорость химических реакций и химическое равновесие.....	50
Раздел 4. Строение атома и химическая связь. Периодический закон Д.И. Менделеева	62
Тема 7. Строение атома. Периодически закон Д.И. Менделеева.....	62
Тема 8. Химическая связь.....	67
Раздел 5. Окислительно-восстановительные процессы	71
Тема 9. Окислительно-восстановительные реакции.....	71
Раздел 6. Комплексные соединения	79
Тема 10. Комплексные соединения.....	79
Раздел 7 Аналитическая химия	88
Качественный анализ	88
Количественный анализ.....	95
Раздел 8. Неорганическая химия элементов и их соединений	122
Тема 11. Химия s – элементов.....	122
Тема 12. Химия p-элементов.....	124
Тема 13. Химия d-элементов.....	126
Библиографический список	130
Приложения	131

Кусакина Наталья Алексеевна
Коваль Юлия Ивановна

ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ

**Методические указания по выполнению
лабораторных и самостоятельных работ**

Издается в авторской редакции

