

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГОУ ВПО «СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Р.Б. НИКОЛАЕВА, А.С. КАЗАЧЕНКО

ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**В двух частях
Часть I**

Учебное пособие

Пятое издание

Красноярск
СФУ
2015

УДК 546
ББК 24.2я73
Н 632

Рецензент: кафедра неорганической и аналитической химии КГАЦМиЗ; канд. хим. наук, ст. препод. кафедры довузовской подготовки КГАЦМиЗ Бендерская Л.А.

Николаева Раиса Борисовна, Казаченко Анна Семеновна
Практикум по неорганической химии: учебное пособие, в двух частях. Часть 1 / Сиб. федер. ун-т. – Красноярск: СФУ (5-е изд.), 2015 – 87 с., ил. 15.

Данная работа является первой из двух частей учебно-методического пособия для практических занятий по химии для студентов первого курса специальности «Химия». Представляет собой краткое изложение некоторых положений общей и неорганической химии, знание которых необходимо при выполнении практических заданий и которые помогают более глубоко осмыслить результаты проделанного эксперимента.

В первой главе излагаются основные номенклатурные правила ИЮПАК для построения современных названий неорганических веществ; для сравнения даны также их традиционные названия, поскольку они широко используются в литературе по химии. Приводятся разные типы классификации неорганических веществ.

Подробно, с необходимыми пояснениями, описывается техника выполнения лабораторных занятий и техника безопасности при работе в химической лаборатории. Указаны меры первой помощи при возможных несчастных случаях.

Пособие включает методические указания к лабораторным работам, составленные таким образом, чтобы каждый опыт имел практический результат, который студент должен проверить у преподавателя. Это позволяет контролировать качество выполнения эксперимента.

Используя несложное оборудование, студенты на практике могут проводить оценочные определения значений молярной массы эквивалентов, энергии активации, тепловых эффектов химических процессов, констант равновесия и др. и затем, сравнивая со справочными данными, находить причины возможных расхождений.

В конце каждой темы приведены вопросы для семинара, проводимого с целью проверки знаний студентов по теме предстоящей лабораторной работы.

Данное пособие может быть рекомендовано преподавателям химии в качестве методической разработки.

УДК 547(07)
ББК 24.2973

© Сибирский
федеральный
университет, 2015

ISBN 978–5–7638–2417–9

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ¹

α_r – степень гидролиза	МО – молекулярная орбиталь
Н-связь – водородная связь	н.у. – нормальные условия
L – лиганды	НЭП – несвязывающая электронная пара
N_A – число Авогадро	об.у. – обычные условия
а.е.м. – атомная единица массы	ОВП – окислительно-восстановительный потенциал
а.к. – активированный комплекс	ОВР – окислительно-восстановительная реакция
б/в – безводный	Π_r – произведение реакции
б/ц – бесцветный	$\Pi_{п.о.}$ – произведение полуреакции окисления
B – валентность	ПР – произведение растворимости
взрыв. – взрывает	разл. – разлагается
ДВ – дисперсионные взаимодействия	РЗЭ – редкоземельные элементы
ДЭС – двойной электрический слой	
жидк. – жидкость	сплав. – сплавление
ИПВ – исходные простые вещества	ст.ок. – степень окисления
КС – комплексное соединение	ст.у. – стандартные условия
	T – температура
	т.е. – то есть
	т.н. – так называемое
к.ч. – координационное число	т.разл. – температура разложения.
K_d – константа диссоциации	т.пл. – температура плавления
K_a – термодинамическая константа	ТКП – теория кристаллического поля
равновесия	
K_b – ионное произведение воды	ТЭД – теория электролитической диссоциации
	ХС – химические связи
K_r – константа гидролиза	ц.а. – центральный атом
КС – комплексное соединение	
Конц. – концентрированный	ЩЗМ – щелочноземельные металлы
M – металл	ЩМ – щелочные металлы
	Э – элемент
мас. – массовые	ЭО – электроотрицательность
МВС – метод валентных связей	ЭСПЛ – энергия стабилизации полей лигандов
ММО – метод молекулярных орбиталей	ЭЯНЭУ – экранирование ядра невалентными электронными уровнями

¹ Часть условных обозначений дана в приложении 1.

ВВЕДЕНИЕ

Перед каждой лабораторной работой преподаватель проводит со студентами семинар в течение 1–2 часов по теме занятия.

При проведении лабораторных работ в I семестре опыты выполняются группами по 2–3 студента со сменой рабочих мест по правилу «вертушки» для более рационального использования оборудования.

После выполнения эксперимента студенты должны защитить предыдущую лабораторную работу. Вопросы для собеседования на семинаре и защиты эксперимента по каждой теме приведены после методических указаний к соответствующей лабораторной работе. Даны также вопросы к двум коллоквиумам, которые запланированы на I семестр. Отметим, что основной теоретический материал, необходимый при подготовке к коллоквиумам, кратко изложен в первой части учебного пособия – [8]¹.

Таблица 1. Календарный план практических занятий

№ недели	Содержание семинара	Тема лабораторной работы
1	Номенклатура веществ Формулы соединений ² Общие понятия химии	Техника безопасности Химическая посуда Техника лабораторных работ
2	Эквивалент. Моль Молярная масса	Определение молярной массы эквивалентов металла
3	Способы выражения состава раствора	Приготовление растворов
4	Термодинамика	Термохимия
5	Равновесие. Принцип Ле-Шателье. Контрольная работа №1 (эквивалент, способы выражения состава раствора)	
6	Кинетика химических реакций	
7	Растворимость. ПР	
8	Коллоквиум I (термодинамика, кинетика)	
9	Диссоциация, pH, буферные растворы. Гидролиз солей	Электролитическая диссоциация
10	Общие свойства растворов	Гидролиз солей
11	Окислительно-восстановительные реакции	
12	Электрохимия	
13	Комплексные соединения. Контрольная работа №2 (растворы, ОВР)	
14	Строение атома, химическая связь	—
15	Коллоквиум II (строение атома, химическая связь)	
16	Диаграммы состояния веществ	Очистка соединений
17	Итоговый семинар	

ПРИМЕЧАНИЕ: Если семестр имеет 18 недель, то на 11 неделе дополнительно проводится семинар и лабораторная работа по коллоидной химии.

¹ Здесь и далее в квадратных скобках указан порядковый номер в библиографическом списке, приведенном в конце данного пособия.

² По современным представлениям понятия «вещество» и «соединение» – практически синонимы.

НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вводная часть

Во времена алхимии и следующего этапа – «пневматической» химии (период открытия и изучения газов) названия веществам давали или по их свойствам, или по месту, где их впервые получили, или по именам авторов, их синтезировавших и т.д. Например: водород, берлинская лазурь ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), соль Глаубера ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Но новые исследования в области химии, а также потребность в справочной литературе привели к созданию в 1787 г. Комиссией¹ Парижской Академии наук рациональной номенклатуры.

По рациональной номенклатуре для наименования химического вещества предлагалось брать корни греческого или латинского названия его составных частей, а если элемент образует несколько соединений одного класса, то в названии изменяли суффиксы (например, сульфит и сульфат натрия). В России рациональную номенклатуру впервые применил академик Севергин (русский химик, минералог) в своей книге «Пробирное искусство» (1801 г.). Решающий вклад в оформление русской номенклатуры неорганических веществ внес Д.И. Менделеев в своем учебнике «Основы химии» (8 изданий на протяжении 1869-1906 гг.).

В 1957 г. Международный союз по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) разработал более унифицированные правила номенклатуры соединений – СИ (система² интернациональная), которые были расширены и уточнены в 1971 и в 1977 гг.

Цель номенклатуры ИЮПАК – стандартизация названий веществ в такой степени, чтобы по ним можно было составлять стехиометрические формулы, отражающие состав и отчасти строение данного соединения.

Отметим, что систематическая номенклатура ИЮПАК оказалась сложной для машинной обработки и поэтому наряду с ней создана и успешно развивается номенклатура «Chemical Abstract Service» (CAS). Регистрационная система, основанная на номенклатуре CAS, позволяет идентифицировать вещество по структуре и присваивать ему кодовый регистрационный номер, выраженный тремя группами цифр³.

Номенклатура неорганических соединений ИЮПАК

Общие сведения. Химическая номенклатура включает формулы веществ и их названия. Переход от формул к названиям определяется системой правил. По правилам ИЮПАК каждое соединение получает в соответствии с его формулой систематическое название, полностью отражающее его состав.

Для ограниченного числа наиболее распространенных веществ разрешается использование исторически сложившихся (традиционных) названий: карбонат, сульфат и др. (табл. 3). Однако, они требуют дополнительного запоминания, т.к. не дают точного представления о составе; допускается также небольшое число специальных названий – вода, аммиак, гидразин и некоторые другие.

Систематические названия простых соединений. Простые вещества называют так же, как и соответствующие химические элементы (Э) за исключением уг-

¹ В комиссию входили Л. Гитон де Морво, К. Бертолле, А. Фуркруа и А. Лавуазье.

² Поэтому названия веществ (и номенклатура) называются систематическими.

³ Пакет химических программ ACDLABS (<http://www.acdlabs.com>) создает за считанные минуты систематическое название по структурной формуле вещества.

лерода. Для аллотропных форм простых соединений с молекулярной структурой в названиях указывают число атомов в молекуле с помощью греческих числовых приставок: 1 – моно, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта, 9 – нано, 10 – дека, 11 – ундека, 12 – додека.

Числительные более 12 указываются арабскими цифрами через дефис и читаются как количественные. Неопределенное число атомов обозначается приставкой – поли. Для твердых полиморфных форм используют греческие буквы: альфа (α), бета (β), гамма (γ), дельта (δ) и т.д., начиная с низкотемпературной модификации.

Примеры систематических названий простых соединений (в скобках – традиционные названия): Н – моноводород (атомарный водород), H_2 – диводород (молекулярный водород), O_3 – трикислород (озон), P_4 – тетрафосфор (белый фосфор), P_n – полифосфор (черный фосфор), S_8 – цикло-октасера (циклические молекулы S_8), $\alpha\text{-S}$ – α -сера (сера ромбическая), $\beta\text{-S}$ – β -сера (сера моноклинная), S_n – катена-полисера (сера пластическая), $\text{S}_{\text{ам}}$ – сера аморфная.

Названия простых ионов. Систематическое название простых, т.е. одноэлементных **катионов** строится из слова «катион» в именительном падеже и русского названия Э в родительном падеже, если катион одноатомный. (В случае необходимости в скобках указывают заряд катиона римской цифрой.) Например: H^+ – катион водорода, Al^{3+} – катион алюминия, Fe^{2+} – катион железа(II) (читается катион железа два), Fe^{3+} – катион железа(III).

Если катион многоатомный, то числовой приставкой указывается число атомов, а заряд иона – арабской цифрой со знаком «+» – это способ Эванса-Бассета. Например, H_2^+ – катион диводорода (1+) (читается: катион диводорода один плюс), Hg_2^{2+} – катион дитутти (2+), O_2^+ – катион диоксида (1+).

Систематические названия одноэлементных **анионов** строятся из корня латинского названия Э, суффикса «-ид» и слова «ион» (через дефис). Например, H^- – гидрид-ион, N^{3-} – нитрид-ион. Изменения в названии при переходе к **многоатомным анионам** аналогичны изложенным для катионов, например: S_2^{2-} – дисульфид(2-)-ион, I_3^- – трийодид(1-)-ион.

Распространенным анионам вместо систематических присвоены специальные названия: C_2^{2-} – ацетиленид-ион, O_2^{2-} – пероксид-ион, O_2^- – надпероксид-ион, O_3^- – озонид-ион, N_3^- – азид-ион.

Названия сложных катионов и анионов. Названия сложных (двух- и более элементарных) ионов строятся по принципам **номенклатуры комплексных соединений**¹ (КС) [8], в которых различают центральный атом (ц.а.) и атомы или молекулы, или ионы, связанные с ним, т.е. лиганды² (L). Например, в комплексе BF_4^- ц.а. – это катион бора(III), а L – фторид-анионы.

Название комплексного иона начинается с названия лигандов (табл. 2) с указанием количества одинаковых L численной приставкой. При наличии разных лигандов вначале в формуле записываются положительно заряженные L, затем нейтральные и, наконец, отрицательно заряженные. Внутри этих групп, если L одноатомны, то они располагаются в соответствии с уменьшением электроотрицательности (ЭО)

¹ Слово «комплекс» образовалось от лат. «complex» – сложный.

² От лат. «ligare» – связывать, соединять.

их элементов. Если лиганды многоатомные, то их расположение соответствует ЭО элемента первого в формуле L, а при одинаковых первых – второго.

Перечень L ведут по формуле – справа налево. В табл. 2 лиганды расположены в порядке записи их в формуле КС (слева направо). После перечня L идет название ц.а. – русское для комплексных катионов (например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – катион гексаакваалюминия), а в случае комплексных анионов – используют корень латинского названия, добавляя суффикс «-ат» (BF_4^- – тетрафтороборат-анион). Если нужно, указывают степень окисления (ст.ок.) ц.а. (римской цифрой): Hg_2Cl^+ – катион хлордиртути(I), $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$ – гексагидроксоферрат(II)-анион.

Таблица 2. Названия некоторых лигандов

H^+	Гидро
H_2O	Аква
CO	Карбонил
C_2H_4	Этилен
NH_3	Аммин
NO	Нитрозил
H^-	Гидридо
CN^-	Циано
CNS^-	тиоциано (родано)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Оксалато
S^{2-}	Тио
SO_4^{2-}	Сульфато
I^-	Иодо
Br^-	Бромо
Cl^-	Хлоро
N^{3-}	Нитридо
NO_2^- (связь с ц.а. через N)	Нитро
ONO^- (связь с ц.а. через O)	Нитрито
NO_3^-	Нитрато
O^{2-}	Оксо
O_2^{2-}	Пероксо
OH^-	Гидроксо
F^-	Фторо

Некоторым многоатомным ионам даны специальные названия: N_2H_5^+ – катион гидразиния (1+), $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ – катион гидразиния (2+), NH_3OH^+ – катион гидроксиламиния, VO^{2+} – катион ванадила, NO^+ – катион нитрозила, NO_2^+ – катион нитронила, OH^- – гидроксид-ион, CN^- – цианид-ион, CN_2^{2-} – цианамид-ион, NH_2^- – имид-ион, NH_2^- – амид-ион, NO^- – нитрозид-ион.

Катионы, образованные элементами с водородом и включающие большее число атомов водорода, чем требуется по правилу нейтральности, носят групповое название – ониевые катионы. Их специальные названия: H_2F^+ – катион фторония,

H_3O^+ – катион оксония¹, NH_4^+ – катион аммония, PH_4^+ – катион фосфония, AsH_4^+ – катион арсония, SbH_4^+ – катион стибония. Если атомы водорода замещены на другие элементы, то их указывают в названии: NF_4^+ – катион тетрафтораммония.

Названия сложных веществ. Химическая формула сложного соединения обычно включает в себя катион (или положительно заряженную составляющую) и анион (или отрицательно заряженную составляющую). Причем катион в формуле ставится на первое место, анион – на второе (исключение: NH_2OH , NH_3 и N_2H_4). Если катионов или анионов несколько, то первым пишется ион менее электроотрицательного элемента, например: KNaCl_2 , NaNH_4Cl_2 ², BiClO , $\text{Ba}_2(\text{SeO}_4)(\text{SO}_4)$.

Названия отрицательно и положительно заряженных составляющих в сложных веществах строятся, как и названия свободных ионов, лишь слова «катион» и «ион» опускаются. Составлять систематическое название сложного соединения, например, Mn_2O_7 , можно двумя способами: 1) используя числовые приставки: гептаоксид димарганца; 2) указывая ст.ок. менее электроотрицательного элемента: оксид марганца(VII) – способ Штока.

Названия, построенные по **второму** способу, менее громоздки, но первый способ более универсален и точен. Например, не годится метод Штока в случае вещества Fe_3C , или другой пример: название «бромид ртути(I)» отвечает простейшей формуле HgBr , а не истинной Hg_2Br_2 . Используя **первый** способ, эти соединения определяют однозначно, как карбид трижелеза и дибромид диртуты. Используют оба способа в зависимости от целесообразности: PtCl – хлорид платины(I), $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ – диоксодисульфат диводорода, Cr_{23}C_6 – гексакарбид 23-хрома.

При наличии нескольких отрицательно или положительно заряженных составляющих их названия перечисляют по формуле справа налево и пишут через дефис: FeCuS_2 – дисульфид меди-железа, $\text{Sr}(\text{HS})\text{Cl}$ – хлорид-гидросульфид стронция.

Для однозначного обозначения веществ одинакового состава, но с разным расположением атомов, в названиях указывают химическим символом (через дефис) тот элемент, который присоединен к другой составляющей, например, HOCN – цианат-О водорода, HNCO – цианат-N водорода, HCNO – цианат-С водорода.

Названия гидратов. Они начинаются со слова «гидрат» с указанием числа молекул воды греческим числительным: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидрат аммиака, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – гептагидрат сульфата железа(II), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – полигидрат оксида железа(III).

Если состав гидрата сложный, то название начинают со слова «гидрат» без числовых приставок, а в конце указывают в круглых скобках арабскими цифрами в виде дроби соотношение составных частей, причем первое число отвечает содержанию воды, например: $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – гидрат аммиака (1/2), $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – гидрат сульфата кадмия (8/3). В случае клатратов, наоборот, второе число отвечает содержанию воды, например: $6\text{Br}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ – дибром-вода (6/46). В обоих случаях числа соответствуют расположению слов в названиях.

¹ Частица H_3O^+ – обычно называется катионом гидроксония.

² В формулах сложных солей катионы на основе неметаллических элементов (NH_4^+ и др.) располагают после катионов металлов с тем же зарядом.

Традиционные названия сложных соединений

Гидриды. Большинство гидридов называют, добавляя к корню латинского названия суффикс «-ан»: BH_3 – боран, H_2S – сульфан; исключение составляют: вода, галогеноводороды, аммиак и остальные гидриды элементов VA группы (при образовании названия последних используется суффикс «-ин», например: фосфин).

Если число неводородных атомов превышает единицу, то его указывают числовой приставкой, например: H_2S_2 – дисульфан, B_2H_6 – диборан.

Бескислородные кислоты. Водные растворы бинарных соединений водорода с галогенами и халькогенами являются кислотами. Их название включает название элемента с окончанием «о» и слова «водородная»: $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ¹ – хлороводородная кислота, $\text{H}_2\text{Te}_{2(\text{aq})}$ – теллуrowодородная кислота. Аналогично строятся названия водных растворов псевдогалогенидов² водорода, например, синильную кислоту $\text{HCN}_{(\text{aq})}$ называют циановодородной, родановодородную $\text{HNCS}_{(\text{aq})}$ – тиоциановодородной, а $\text{HN}_{3(\text{aq})}$ – азидоводородной.

Оксокислоты и их соли. Если элемент образует оксокислоту (т.е. кислородосодержащую кислоту) в **высшей** (или **единственной**) ст.ок., то берут корень русского названия элемента и частицу: «-ная», «-овая» или «-евая». Например: H_2SO_4 – серная кислота, HMnO_4 – марганцовая, HReO_4 – рениевая кислота.

Названия кислот, в которых элемент находится **не в высшей** ст.ок., строятся аналогично, но используются другие суффиксы: «-ист», «-новат», или «-новатист», в зависимости от возможного числа ст.ок. элемента при образовании им анионов кислот. Примеры названий кислот и их солей даны в табл. 3.

Если элемент в одной и той же ст.ок. образует кислоты, различающиеся по «содержанию воды», то названия кислот (а также их солей) начинаются с префикса: «орто-», «мезо-» или «мета-», – смысл которых ясен из примеров: H_5IO_6 – ортоиодная кислота, H_3IO_5 – мезоиодная кислота, HIO_4 – метаиодная кислота, H_3PO_4 – ортофосфорная кислота, HPO_3 – метафосфорная кислота. Оксокислоты, содержащие два или более центральных атомов, относятся к поликислотам и в их название вводят соответствующую числовую приставку. Например: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – дисерная кислота.

Таблица 3. Традиционные названия оксокислот и их солей

HMnO_4	Марганцовая кислота	KMnO_4	Перманганат калия
H_2MnO_4	Марганцеватая кислота	K_2MnO_4	Манганат калия
H_2MnO_3	Марганцовистая кислота	K_2MnO_3	Манганит калия
HMnO_2	Марганцеватистая кислота	KMnO_2	Гипоманганит калия
HNO_3	Азотная кислота	KNO_3	Нитрат калия
HNO_2	Азотистая кислота	KNO_2	Нитрит калия
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Азотноватистая кислота	$\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Гипонитрит калия
H_3AsO_4	Мышьяковая кислота	Na_3AsO_4	Арсенат натрия
H_3AsO_3	Мышьяковистая кислота	Na_3AsO_3	Арсенит натрия

Если в оксокислоте есть атомы водорода, **непосредственно** связанные с ц.а. (что можно отразить в формуле, например: $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$ или $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$), то используют **систематические** названия (триоксогидридофосфат(III) водорода и диоксодигид-

¹ аq (aqua) – вода в качестве растворителя.

² «Псевдогалогениды», значит, «как бы галогениды», т.е. подобные им.

ридофосфат(I) водорода соответственно), а не традиционные (фосфористая и фосфорноватистая кислоты), которые не отражают особенности кислот данного типа.

Таблица 4. Названия веществ

Формула вещества	Систематические названия		Традиционное Название
	с числовыми приставками	по способу Штока	
HNO_3	Триоксонитрат водорода	Нитрат(V) водорода	Азотная кислота
HNO_4 (т.е. $\text{HNO}_2(\text{O}_2)$)	Пероксодиоксонитрат водорода	Пероксонитрат(V) водорода	Надазотная кислота
$\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$	Нанооксодиодат тетраводорода	Ортодидиодат(VII) водорода	Ортодидиодная кислота
NaH_2AsO_4	Тетраоксоарсенат диводорода-натрия	Ортоарсенат(V) водорода-натрия (2:1)	Дигидроортоарсенат натрия
NaNiO_2	Диоксоникелат натрия	Метаникелат(III) натрия	Метаникелат натрия
Na_2SnO_2	Диоксостаннат динатрия	Станнат(II) натрия	Станнит натрия
Pb_2PbO_4	Тетраоксоплюмбат дисвинца	Ортоплюмбат(IV) свинца(II)	Ортоплюмбат свинца(II)

Традиционные названия **основных** солей (гидроксоослей) составляют, добавляя к наименованию аниона приставку гидроксо-: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – гидроксокарбонат меди(II); а традиционные названия **кислых** солей образуют, используя приставку «гидро-»: KHSO_3 – гидросульфит калия, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – дигидродифосфат натрия. Названия некоторых других веществ (систематические и традиционные) – см. табл. 4.

Классификация неорганических веществ

При изложении правил ИЮПАК, на которых основана современная номенклатура неорганических соединений, использовалась классификация, согласно которой все вещества делятся на простые, бинарные и сложные (в том числе КС).

Простые соединения делятся на металлы и неметаллы, а также на вещества с молекулярной кристаллической решеткой (Cl_2 , S_8) и немоллекулярной (В, Li) [8].

Бинарные соединения по характеру химической связи разделяются на ионные (NaCl), ковалентные (HCl) и металлоподобные. К последним относятся и интерметаллиды (соединения между металлами, например, Mg_2Sn). Различают также бинарные вещества с молекулярной решеткой (CO_2) и с немоллекулярной (TiO_x) [8]. Общепринята классификация бинарных соединений по природе анионообразователя: гидриды, оксиды, хлориды, карбиды и т.д. А, например, оксиды подразделяют на кислотные (SO_3), основные (CaO), амфотерные (ZnO) и индифферентные (NO). (Последние при об.у. не реагируют ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами.) Кроме того, соединения с кислородом в зависимости от ст.ок. **элемента** делятся на низшие (CO , Cl_2O) и высшие (CO_2 , Cl_2O_7), а в зависимости от ст.ок. **кислорода** – на оксиды (Na_2O), пероксиды (H_2O_2), надпероксиды (KO_2) и озониды (KO_3).

Сложные соединения (содержащие более двух Э) по характеру ХС между структурными элементами разделяют на **электролиты** и **неэлектролиты**. Первые имеют между катионом и анионом **достаточно полярную** связь: ионную (NaNO_3)

или ковалентную (HClO). А вторые – **малополярную** ковалентную ХС (CHCl_3) или металлическую (ZnGeAs_2). Отметим, что бинарные соединения можно рассматривать как продукты взаимодействия простых веществ, а сложные – как продукты взаимодействия (хотя бы косвенного) бинарных соединений ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} = \text{H}[\text{FeCl}_4]$) или бинарного вещества с простым ($\text{Ni} + 4\text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4$).

Химические вещества можно также классифицировать по функциональному признаку, например: окислители и восстановители, растворители и осадители, кислоты и основания. А кислоты и основания делятся на одно-, двух- (и т.д.) основные и кислотные, соответственно; а также на сильные (HCl , NaOH) и слабые (H_2F_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Кроме того, кислоты различают: бескислородные (H_2S), кислородосодержащие (H_2CO_3), комплексные ($\text{H}[\text{BF}_4]$), а также мономерные (H_3PO_4), димерные ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), полимерные ($(\text{HPO}_3)_n$).

Соли тоже подразделяются на кислородосодержащие (Na_2SO_4), бескислородные (NaF), комплексные ($\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$), а, кроме того, на средние или нормальные (FeCl_3), кислые (CaHPO_4), основные ($\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$), а также на простые (NaNO_3), двойные ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) и смешанные ($(\text{FeCl}_2)_2\text{SO}_4$).

Возможна классификация веществ по агрегатному состоянию при обычных условиях (об.у.): твердые (C , ZnO , Na_2CO_3), жидкие (Hg , Mn_2O_7 , H_2SO_4), газообразные (H_2 , CO); по растворимости, например, в воде: растворимые (NaNO_3 , NH_3), средне-растворимые (CO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) и малорастворимые (H_2 , CuO , BaSO_4); и т.д.

Таким образом, классификацию веществ можно проводить по-разному в зависимости от принципа или признака, которые кладутся в ее основу.

Вопросы к семинару

1. Основные классы неорганических соединений. Их определение. Что лежит в основе классификации, приведенной в литературе? Может ли быть другая?

2. Определение степени окисления. В чем ее отличие от понятия «валентность»? Как рассчитать значение ст.ок. элемента в соединении.

3. Правила построения названия: а) бинарных соединений (в том числе полисоединений), основных и амфотерных гидроксидов, бинарных соединений с водородом при положительной и отрицательной поляризации последнего; б) кислородосодержащих кислот (поликислот, кислот с разным содержанием воды); в) кислородосодержащих солей (кислых, основных, средних, смешанных и двойных).

4. Дайте названия и определите класс соединений: LiH , HClO , NaClO , KClO_4 , Na_2FeO_4 , K_2NaPO_4 , H_5IO_6 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, AlCl_2NO_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, CaC_2 , $\text{Sr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$.

5. Напишите формулы метафосфата висмута(III), монохлорида-дигидроксида хрома, мезоiodной кислоты, арсенида бария, гексафторида серы, ортофосфата магния-аммония, дигидродифосфата натрия, дисульфида аммония, перрената калия. (Укажите, к систематическим или традиционным относятся данные названия.)

6. Напишите формулы и дайте названия всех солей, которые теоретически можно получить на основе гидроксида железа(III) и ортомышьяковой кислоты.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Общие правила работы в химической лаборатории

1. Нельзя входить в лабораторию без преподавателя или лаборанта и в верхней одежде. Все личные вещи, не являющиеся необходимыми для выполнения работы, убирать в специальный шкаф. Работать можно только в специальном халате.
2. В лаборатории нельзя принимать пищу и хранить продукты.
3. При работе в лаборатории должны находиться не менее 2 человек. Категорически запрещается проведение опытов без преподавателя или препаратора.
4. Нельзя проводить в лаборатории эксперименты, не связанные непосредственно с выполнением учебных заданий.
5. На лабораторных столах не должно быть ничего лишнего. При работе следует соблюдать тишину, экономить реактивы, электроэнергию, бережно относиться к оборудованию, мебели, посуде. Нельзя оставлять без присмотра работающие установки, включенные электроприборы или спиртовки.
6. Запрещается бросать в раковины твердые предметы, бумагу, битое стекло, посуду, железо, цинк и т.п. При выливании в раковину растворов необходимо одновременно открывать водопроводный кран.
7. Уходя из лаборатории, нужно убрать рабочее место, выключить приборы и тщательно вымыть руки. Лабораторию можно покидать после выполнения работы с разрешения дежурного студента, который следит за порядком, в конце занятия принимает рабочие места у студентов и сдает препаратору чистую лабораторию.
8. К работе в лаборатории допускаются лишь студенты, прошедшие инструктаж, что оформляется соответствующей записью в специальном журнале по технике безопасности и закрепляется подписями студентов и лиц, проводивших инструктаж.

ПОМНИТЕ! Не каждое нарушение инструкции влечет за собой несчастный случай. Однако мелкие нарушения быстро входят в привычку и объективно способствуют росту травматизма. Умение работать без травм и аварий – критерий профессионализма любого специалиста.

Общие правила работы с химическими реактивами

1. Реактивы нужно держать в закрытых сосудах и ставить на место сразу после употребления.
2. Отливать раствор из сосуда следует осторожно, чтобы не загрязнить его снаружи и не пролить раствор.
3. Необходимо следить за сохранением чистоты реактивов:
 - нельзя высыпать или выливать обратно в сосуд неиспользованный или частично использованный реактив;
 - не путать пробки от банок и бутылей с реактивами;
 - не доставать вещество из банки грязным шпателем;
4. При проведении эксперимента отбирать реактивы лишь в указанных в методическом руководстве количествах (не больше!) не только с целью их экономии, но и для правильного выполнения опытов.

Ядовитые и вредные вещества

Общие сведения. В химической лаборатории все реактивы в той или иной степени ядовиты, и надо предотвращать возможность их проникновения в организм через кожу, органы пищеварения или дыхания.

ПОМНИТЕ! И через неповрежденную кожу могут проникать даже твердые вещества, особенно в пылеобразном состоянии.

Все химические соединения по характеру их действия на организм человека условно классифицируют на следующие группы:

- вызывающие ожоги или раздражение кожных покровов и слизистых оболочек (кислоты, щелочи, гашеная известь, аммиак);
- раздражающие органы дыхания (хлор, аммиак, оксиды серы и азота);
- поражающие кроветворные органы или вступающие в реакцию с составными частями крови (синильная кислота и ее соли, бензол и его гомологи, свинец, оксид углерода(II), оксид мышьяка(III));
- действующие преимущественно на нервную систему (сероводород, дисульфид углерода, бензол, свинец, метиловый спирт).

Правила работы с ядовитыми и вредными веществами. Все опыты с ядовитыми, вредными для здоровья и дурно пахнущими или пылящими веществами, а также опыты, сопровождающиеся выделением вредных газов или летучих соединений, следует проводить только в **вытяжном шкафу**, поднимая окно шкафа на удобную для работы высоту, но не более чем на одну треть.

Нюхать вещества нужно осторожно, не вдыхая их глубоко и не наклоняясь над сосудом, а только направляя к себе газ движением руки.

Не засасывать жидкости в пипетки ртом, а только резиновой грушей. Работы с едкими жидкостями надо выполнять в резиновых перчатках и защитной маске.

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ во избежание случайных отравлений пробовать реактивы на вкус, а также пить из химической посуды.

Опыты, в которых реакции протекают бурно, следует проводить обязательно в предохранительных очках.

Не выливать в канализационную систему хромовую смесь, растворы с сероводородом и подобные им, а собирать их в специальную посуду. Остатки опасных веществ (ртути, фосфора и т.п.) не выбрасывать, а сдавать препаратору.

Все пролитое или просыпанное на столах или на полу сразу убирать. При сборе пролитой жидкости для более полного впитывания лучше использовать не песок, а сухие древесные опилки.

ПОМНИТЕ! Разлитое вне вытяжного шкафа даже небольшое количество токсичных жидкостей, особенно с низким значением ПДК (предельнодопустимых концентраций (см. табл. 5)) – это аварийная ситуация!

Первая помощь при отравлениях: 1. Вынести пострадавшего из зоны отравления, удалить яд с кожи и слизистых оболочек, снять загрязненную одежду.

2. Если нужно, сделать искусственное дыхание и массаж сердца.

3. Промыть желудок, используя рвотные средства (большое количество теплой воды с несколькими каплями аммиака), принять активированный уголь. Эти меры нельзя проводить при отравлениях кислотами или щелочами.

4. Применить противоядия, а также медикаменты, усиливающие защитные свойства организма. Противоядием при отравлении кислотами являются оксид магния, водный раствор гидроксида кальция; при отравлении щелочами – 1%-ный¹ раствор уксусной или лимонной кислот; при отравлении солями тяжелых металлов (медь, ртуть и т.п.) – яичный белок, большое количество молока.

При отравлении газами необходим свежий воздух, полный покой, тепло. При отравлении раздражающими газами (хлор, оксиды азота и др.) противопоказано глубокое дыхание.

ПОМНИТЕ! При любом отравлении нужно обращаться к врачу!

Таблица 5. ПДК некоторых веществ и класс опасности

№ п/п	Вещество	ПДК, мг/м ³	Агрегатное состояние: г – газ а – аэрозоль	Класс опасности
1.	Ртуть металлическая	0,005	Г	1
2.	Фосфор (белый)	0,03	Г	1
3.	Гидразин и его производные	0,1	Г	1
4.	Гидроксид натрия	0,5	а	2
5.	Серная кислота	1	А	2
6.	Оксид фосфора(V)	1	а	2
7.	Хлор	1	Г	2
8.	Хлороводород	5	Г	2
9.	Уксусная кислота	5	Г	3
10.	Аммиак	20	Г	4
11.	Керосин (в пересчете на углерод)	300	Г	4

Химические ожоги

Правила безопасной работы с кислотами и щелочами. Все работы с концентрированными кислотами и щелочами проводить обязательно в вытяжном шкафу и с использованием очков, перчаток, защитных щитков. При работе с дымящей азотной кислотой (плотностью более 1,5 г/см³), а также с олеумом, кроме очков и резиновых перчаток, следует надевать и длинный резиновый фартук.

Пролитую кислоту вначале засыпают песком, чтобы он впитал жидкость. Затем песок убирают и место, где была разлита кислота, засыпают гидроксидом кальция или карбонатом натрия, после чего замывают водой и протирают насухо.

Такого же осторожного обращения требуют концентрированные щелочи. Если они пролиты, их засыпают песком или древесными опилками. Облитое место после удаления впитывающего вещества обмывают слабым раствором уксусной кислоты.

Во избежание разбрызгивания нельзя растворять сухие щелочи при нагревании, т.к. их растворение идет с выделением большого количества тепла.

Следует помнить, что при разбавлении концентрированных кислот (особенно серной) нужно вливать их тонкой струйкой в воду, а олеум – в раствор серной кислоты, т.е. более тяжелую жидкость к более легкой для эффективного их перемешивания – тогда не будет местных перегревов, чреватых выбросом жидкости из сосуда.

¹ Здесь и далее, если при указании состава раствора в процентах нет специальных оговорок, значит, имеются в виду массовые проценты, т.е. массовая доля растворенного вещества (см. ниже).

Остатки кислот сливают в специальные емкости (не в раковину!).

Первая помощь при химических ожогах кожи. При попадании на кожу кислоты или щелочи нужно удалить жидкость ватным тампоном, после чего промыть пораженное место обильным количеством воды из-под крана (лучше теплой) не менее 15 мин. Затем наложить примочку, пропитанную нейтрализующим веществом. При ожогах кислотами, а также хлором или бромом, в качестве нейтрализатора применять 2%-ный раствор карбоната аммония или гидрокарбоната натрия. При ожогах щелочью – 2%-ный раствор уксусной или лимонной кислот. При ожоге фтороводородной кислотой после обильного промывания водой наложить компресс (20%-ную суспензию оксида магния в глицерине).

Первая помощь при ожогах глаз. Ожоги глаз возможны при неаккуратной работе, во время сплавления металлов, от брызг при выпаривании веществ и перемешивании прокаливаемых солей, при нагревании различных жидкостей, разбавлении кислот и др. Ожоги вызываются вредными примесями в воздухе в виде паров, аэрозолей (например, щелочей). Опасны для глаз бензин, эфиры, тетрахлорид углерода и т.п., поражения ими глаз болезненны, и последствия значительно облегчаются, если своевременно приняты меры первой помощи.

Патологические изменения органов зрения могут иметь место и при работе с другими химическими веществами: дисульфидом углерода, свинцом, ртутью, оксидом углерода(II), аммиаком, пероксидом водорода. Попадание последнего в глаза приводит к частичной потере зрения, либо к полной слепоте. Нужно твердо помнить, что даже самые легкие, но частые повреждения глаз могут снизить сопротивляемость роговицы и привести к крайне нежелательным последствиям.

Очень опасно попадание брызг кислоты или щелочи в глаза. Особо опасны щелочи: они быстро вступают во взаимодействие с тканями глаза, проникая в его глубокие слои.¹ Чрезвычайно опасно попадание в глаза концентрированных и горячих щелочей – требует длительного лечения и чревато потерей зрения.

В случае попадания агрессивных соединений в глаза необходимо немедленное промывание глаз струей воды (лучше теплой) в течение 10–15 мин. Затем при попадании в глаза кислоты продолжают промывание 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а при попадании щелочи – раствором хлорида натрия (той же концентрации, что и щелочь) в течение 30–60 мин. И немедленно обратиться к врачу.

ПОМНИТЕ! При проведении любых операций, связанных хотя бы с малейшей опасностью повреждения или засорения глаз, запрещается работать без очков или маски!

Правила безопасности при работе с натрием. Натрий хранят под слоем керосина. Работу с ним нужно проводить на противнях в вытяжном шкафу вдали от источников воды и огня, обязательно в защитных очках и резиновых перчатках.

ПОМНИТЕ! Натрий при контакте с хлороформом, тетрахлоридом углерода и т.п. взрывается, поэтому не допускайте их соприкосновения!

Кусочки натрия, оставленные на воздухе, **быстро** образуют корку гидроксида с выделением большого количества тепла и потому в достаточно влажном воздухе воспламеняются. Горящий натрий нужно засыпать мелким сухим кварцевым песком или порошком кальцинированной соды или поваренной соли.

¹ Это крайне затрудняет, а в ряде случаев делает невозможным, полное удаление из глаз щелочи даже при длительном и обильном промывании водой.

Перед проведением химической реакции с натрием его вынимают сухим пинцетом из керосина, кладут на чистый лист бумаги, и, не торопясь, скальпелем или ножом нарезают нужное количество (кусочки натрия, используемые в работе, должны быть величиной не более горошины). Керосин с поверхности металла удаляют фильтровальной бумагой, натрий освобождают от поверхностной пленки и тотчас же используют. Остатки металла кладут в керосин и сдают препаратору.

КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ выбрасывать отходы натрия в канализационную раковину, ведро и т.п. или накапливать остатки.

ПРИМЕЧАНИЕ: Отходы натрия уничтожают, растворяя небольшими порциями (до 2 г) в этиловом спирте. Полученный раствор сливают в канализацию.

Правила работы с ртутью и ее соединениями. Пары Hg, ее соли и ртуть-ноорганические соединения являются сильными ядами! В организм человека Hg проникает, главным образом, через легкие, но может попадать через желудочно-кишечный тракт, кожу и слизистые оболочки. Большая часть ртути переходит в кровь и затем скапливается в печени, почках.

Острые отравления Hg встречаются редко, большинство заболеваний – результат хронического отравления, которое проявляется в виде расстройства нервной системы, повышенной возбудимости, головной боли, дрожания рук и головы, быстрой утомляемости и, наконец, потери трудоспособности.

ПОМНИТЕ! Жидкости, налитые поверх ртути, не препятствуют ее испарению, так как растворимость Hg в них выше, чем в воздухе (в воде – $3,10^{-7}$ моль/л, что в три раза больше концентрации ее насыщенных паров).

Хранить металлическую ртуть надо в герметичных сосудах. Посуду после хранения Hg заливают на ночь разбавленной азотной кислоты (при этом ртуть окисляется до динитрата диртуты), полученный раствор, как и все ртутьсодержащие отходы, сливают в банку со щелочью.

Особенно опасны разливы металлической ртути. И тем более в тех случаях, когда ртуть забивается в щели в виде **мелких** капель, над которыми создается повышенное давление паров, а общая поверхность испарения оказывается особенно высокой. Это заставляет очень внимательно собирать случайно пролитую ртуть.

Большие количества ртути засасывают в стеклянные ловушки с помощью резиновой груши. Мелкие шарики можно собирать, сметая их волосистой кисточкой в совок из гладкой бумаги, а затем в специальную банку. Из углублений и щелей ртуть извлекают при помощи полосок или кисточек из амальгамирующихся¹ металлов: меди, латуни, белой жести. (Перед употреблением их промывают ацетоном, затем разбавленной азотной кислотой и, наконец, водой.)

Так как при механической очистке не удаляются пары ртути, адсорбированные поверхностью мебели, пола и т.д., то необходима химическая обработка окислителями, например, 20%-ным раствором хлорида железа(III), под действием которого в присутствии воздуха ртуть превращается в кислородные и хлоридные соединения. Однако полученные при химической обработке продукты на воздухе разлагаются с выделением ртути, поэтому после обработки необходима немедленная влажная уборка помещения, а через 5 дней нужно провести контрольный анализ воздуха.

¹ Амальгамы – растворы металлов в ртути.

Меры по предупреждению пожаров, возгораний и взрывов

СТРОГО ЗАПРЕЩАЮТСЯ какие-либо работы вблизи огня с легко воспламеняющимися веществами. При их перегонке необходимо применять электронагреватели с **закрытым** сопротивлением. Особенно осторожно нужно работать с растворителями, которые имеют низкую температуру воспламенения и загораются даже от соприкосновения с горячей поверхностью или нагретыми кольцами водяной бани.

Правила безопасной работы с пожароопасными и взрывоопасными веществами. К пожароопасным веществам относятся, прежде всего, органические растворители. По возможности из них выбирают негорючие (тетрахлорид углерода, дихлорэтан, хлороформ), но с учетом их токсичности.

Растворители хранят в темноте в толстостенной стеклянной посуде с притертыми пробками. При работе с ними следят, чтобы они не попадали на одежду или халат. Пропитанная растворителем одежда при воспламенении за несколько секунд может вызвать тяжелые, и даже смертельные ожоги. Особенно опасно носить одежду из синтетических материалов, ибо при загорании эти материалы плавятся, значительно повышая степень ожоговых поражений.

Осторожности требует операция высушивания огне- и взрывоопасных веществ. Лучше всего ограничиться, если это возможно, высушиванием между листками фильтровальной бумаги. Перед использованием сушильного шкафа убедитесь в его исправности и правильности показания термометра. Температуру следует установить с учетом свойств высушиваемого соединения. Другие вещества в это время не должны находиться в сушильном шкафу.

Нельзя соединения, легко отдающие кислород, нагревать, растирать, толочь или просто неосторожно смешивать с восстановителями, так как это может привести к возгоранию или взрыву.

Дополнительные меры по предупреждению пожаров и взрывов. Работу нужно выполнять стоя; не оставлять рабочее место без присмотра. Не выливать легковоспламеняющиеся и горючие вещества в канализацию, а собирать в герметически закрывающуюся тару. Если прольется горючая жидкость, необходимо сделать следующее: 1) погасить все горелки и выключить электронагреватели; 2) закрыть двери, открыть все окна и форточки; 3) при уборке использовать предохранительные очки и перчатки; 4) собрать пролитую жидкость тряпкой, тряпку выжать над широким сосудом, затем вещество перелить в склянку с пробкой; 5) проветривание закончить после полного исчезновения запаха пролитой в лаборатории жидкости.

Не загромождать коридоры и проходы лаборатории, а также проходы к средствам пожаротушения, не сушить какие-либо предметы на отопительных приборах; не оставлять на рабочем месте промасленные тряпки, бумагу; не хранить в лаборатории вещества неизвестного происхождения и без этикеток.

Надо иметь в виду, что взрывоопасные соединения (или смеси) могут образоваться в ходе реакции или при длительном хранении веществ (например, аммиачный комплекс серебра со временем превращается в азид серебра), поэтому необходимо быть внимательным и осторожным при работе с такого рода соединениями.

Правила и средства ликвидации пожаров в химической лаборатории:

1. Немедленно сообщить по телефону **01** пожарному посту (команде) о загорании или включить пожарную сигнализацию.

2. Перекрыть магистральные вентили, краны газовой сети, вентиляции, обесточить электропроводку.

3. Удалить из лаборатории в безопасное место все огне- и взрывоопасные вещества.

4. Воспользоваться средствами ликвидации пожаров.

К ним относятся вода, огнетушители, асбестовые одеяла или кошмы, ящики с сухим песком. При выборе этих средств учитывать химические превращения, которые могут произойти при повышенной температуре.

При загорании одежды пострадавший часто пытается бежать, его нужно остановить (например, повалив на пол) и набросить на него асбестовое одеяло или кошму из плотной ткани.

Специфика тушения водой. При небольших очагах пламени берут воду из-под крана. При необходимости подачи большого количества воды используют внутренний пожарный водопровод. При тушении воду направляют на поверхность горящих материалов для охлаждения их ниже температуры воспламенения. Образующийся при этом водяной пар препятствует доступу кислорода к зоне горения.

Однако воду нельзя использовать для тушения следующего:

- 1) горящего электрооборудования, находящегося под напряжением;
- 2) горящих веществ, вступающих с водой в реакцию с выделением тепла или образованием опасных соединений, (натрий, калий, магний и его сплавы, алюминий в порошке или стружке, карбид кальция и т.п.);
- 3) горящих несмешивающихся с водой жидкостей, плотность которых меньше единицы, так как они всплывают, и площадь пожара значительно увеличивается. В этих случаях, если площадь горения невелика, ее засыпают песком или плотно накрывают асбестовым одеялом.

Огнетушители. Наиболее эффективны, особенно при больших очагах пожара, огнетушители. Из них чаще используются углекислотные (марки ОУ-2 и др.), которые заполняются сжиженным диоксидом углерода под давлением 6 МПа. Однако они малоэффективны при гашении тлеющих материалов; а также при горении щелочных металлов (поскольку ЩМ реагируют с CO_2). Кроме того, кислотные огнетушители нельзя использовать для тушения горячей одежды на человеке (снегообразная масса диоксида углерода при попадании на кожу вызывает обморожение). В этих случаях для подавления их горения используют порошковые огнетушители,

Термические ожоги. По степени тяжести их подразделяют на 4 группы: I степень – покраснение кожи; II степень – образование пузырей; III степень – омертвление поверхностных участков кожи; IV степень – омертвление глубже лежащих тканей. Ожоги первой степени опасны при поражении 50% поверхности тела, второй – более 25–30%, третьей, тем более четвертой – даже менее 25%.

При **ограниченных** ожогах **первой** степени смочить обожженное место раствором перманганата калия, затем смазать мазью от ожогов или раствором гидрокарбоната натрия и перевязать бинтом. В **остальных** случаях обнажить обожженный участок тела, закрыть его сухой асептической повязкой и **немедленно** обратиться к врачу.

Поражение электрическим током

Основные меры предотвращения электротравм в лаборатории – защита от прикосновения к находящимся под напряжением частям электрооборудования и применение защитного заземления.

Действующие электроприборы нельзя оставлять без присмотра. При их включении соединительный шнур сначала присоединяется к прибору, а затем уже к общей сети. Выключают в обратном порядке. Если при работе на электроустановке по-

чувствуете даже слабое ощущение действия тока, немедленно прекратите работу, выключите рубильник и сообщите преподавателю или препаратору.

При поражении электротоком другого человека немедленно обесточьте линию, соблюдая меры предосторожности, чтобы самому не попасть под ток. При невозможности обесточить линию принимайте следующие меры: а) если пострадавший поражен током через упавший на него провод, то встаньте на сухую доску и сухой палкой снимите с него провод, б) если пострадавший взялся за токоведущие части и сам не может оторваться, то необходимо его оторвать, надев резиновые перчатки или накинув на него сухую одежду (несколько слоев), резину и т.п.

После освобождения пострадавшего от тока нужно оказать ему помощь. Если поражение током вызвало хотя бы кратковременную потерю сознания, надо вызвать врача, а до его прихода обеспечить пострадавшему полный покой, тепло, теплое питье. Если он без сознания, то следует давать ему нюхать раствор аммиака, обрызгивать водой, растирать и согревать тело. Если дыхание и пульс у пострадавшего прерывисты или отсутствуют надо сразу начинать искусственное дыхание и массаж сердца и продолжать до прихода врача.

ПОМНИТЕ! Необратимые процессы в коре головного мозга наступают через 5 минут после остановки сердца или дыхания, поэтому необходима своевременная помощь.

Искусственное дыхание

Перед проведением искусственного дыхания освободить пострадавшего от стесняющей одежды; если рот стиснут, нужно его раскрыть, вставив между коренными зубами дощечку, ручку ложки и т.п.

Наиболее эффективным способом искусственного дыхания признан метод «изо рта в нос» или «изо рта в рот», при котором оказывающий помощь производит выдох из своих легких в легкие пострадавшего непосредственно через рот или нос. Вдувание воздуха можно производить через носовой платок и т.п. В одну минуту делают 10-12 вдуваний (не слишком сильных!).

Наружный массаж сердца

Массаж сердца заключается в ритмичном надавливании на переднюю стенку грудной клетки. Определив положение нижней трети грудины, положить на нее верхний край ладони разогнутой до отказа руки, а поверх первой руки – вторую и надавливать на грудную клетку пострадавшего примерно один раз в секунду быстрым толчком, слегка помогая при этом наклоном своего корпуса.

Меры первой помощи при кровотечениях от порезов

Кровотечения бывают трех видов: капиллярное, венозное и артериальное (кровь вытекает пульсирующей струей). В двух первых случаях кровотечения наложить на рану (после обработки ткани вокруг нее иодом) давящую повязку, а при артериальном – использовать жгут (его накладывают выше раны – по направлению к сердцу), помещая под него записку с указанием точного времени наложения (максимальный срок, в течение которого жгут можно не снимать, в теплое время года – 2 часа, в холодное – 1 час), и срочно доставить пострадавшего в больницу!

Меры предосторожности при мытье посуды

Начинать с мытья посуды водопроводной водой, затем, если нужно, мыльной, используя ершики. И лишь если загрязнение не отмывается, используют, в частности, хромовую смесь (смесь концентрированной серной кислоты и дихромата калия). При этом надо помнить, что с органическими жидкостями хромовая смесь иногда реагирует со взрывом.

ПОМНИТЕ! Нельзя работать с хромовой смесью без резиновых перчаток и защитных очков, так как она по действию на кожу опаснее концентрированной серной кислоты.

Вопросы к семинару

1. Как делятся вещества по характеру действия на организм?
2. Общие правила работы с ядовитыми и вредными веществами.
3. Правила работы с вредными и ядовитыми газами. Признаки отравления ими и оказание первой помощи при отравлении.
4. Действия при отравлении твердыми веществами.
5. Правила работы со ртутью и ее соединениями.
6. Правила работы с концентрированными кислотами, олеумом, щелочами. Почему их нельзя выливать в раковину? Первая помощь при химических ожогах кожи, глаз. Когда применяют хромовую смесь, а когда нельзя ее использовать?
7. Правила безопасной работы с органическими растворителями.
8. Меры предупреждения возгораний и взрывов.
9. Средства тушения пожара. Действия при загорании одежды.
10. Средства тушения при загорании химических веществ. Когда нельзя использовать для тушения воду? а диоксид углерода?
11. Правила работы с электроприборами. Оказание первой помощи при поражении электрическим током.
12. Оказание первой помощи а) при порезах, б) при термических ожогах.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Все наблюдения и выводы по лабораторной работе нужно заносить в рабочий журнал. Категорически запрещается вести черновики. Поэтому заготовку отчета нужно сделать заранее.

На первой странице журнала должны быть: ФИО студента, номер группы и название практикума. Название темы лабораторной работы записывается крупным шрифтом в средней части страницы, а ниже каждую страницу следует разделить на три графы. Первая графа – небольшая – 3 см, а вторая примерно равна по ширине третьей. Как заполнять графы, показано в табл. 6.

В графе «Подготовка и проведение опыта» следует помещать схемы установок и процессов, графики, записывать уравнения реакций (в молекулярном и, где можно, в сокращенном ионном виде), необходимые табличные данные, расчетные формулы и результаты вычислений. (Если результаты наблюдений удобнее представить в виде таблицы, то ее обычно располагают во всю ширину листа.)

Первая и частично вторая графа заполняются при подготовке к занятиям! А в лаборатории в ходе опыта или сразу после его выполнения все наблюдения вносить

в третью колонку (или в таблицу наблюдений). Записи в журнале вести чернилами лаконично и аккуратно.

При подготовке к защите лабораторной работы нужно изучить теорию по теме практикума, хорошо разобраться в сути каждого этапа эксперимента и окончательно оформить отчет. При защите работы студенты должны показать знание не только теории, но и схем установок, условий выполнения и внешних эффектов всех проведенных на практике опытов, а также уметь их объяснять и писать уравнения соответствующих реакций.

Таблица 6. Пример оформления отчета

Тема: ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВА

Название опыта	Подготовка и проведение опыта	Наблюдения и выводы
Очистка иода возгонкой	1- стаканчик для возгонки; 2 – навеска иода (0,3 г) и иодида калия (0,1 г); 3 – круглодонная колба с холодной водой; 4 – электроплитка с асбестовой сеткой. а) $\text{I}_2(\text{примесь}) + 2\text{KI} = \text{I}_2 + 2\text{KI}$; б) $\text{I}_2(\text{т}) \rightarrow \text{I}_2(\text{г}) \rightarrow \text{I}_2(\text{т})$. Выход очищенного иода в г: 0,27, в %: $0,27 \cdot 100 / 0,30 = 90$.	При нагревании фиолетовые пары поднимаются со дна стаканчика и кристаллизуются в виде игл на внешней стороне колбы. Выводы: 1. Примеси Br_2 и Cl_2 реакцией с KI переводятся в нелетучие соли. 2. При осторожном нагревании кристаллы иода, не образуя жидкой фазы, переходят в газ, который при охлаждении снова кристаллизуется. 3. Очистка возгонкой позволяет получить чистый продукт с хорошим выходом

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Работа со стеклом и пробками

Задача данной части эксперимента – изготовление промывалки и капельницы (рис. 1), для чего нужно выполнить описанные ниже виды работ.

Подбор пробки. Важно подобрать резиновую пробку к сосуду изготавливаемой промывалки так, чтобы она более чем на половину входила в отверстие.

Сверление пробки. Вначале нужно выбрать соответствующее сверло: его диаметр должен соответствовать диаметру стеклянной трубки или быть немного больше его. Рекомендуется перед сверлением пробки смочить конец сверла глицерином или разбавленным раствором аммиака для ускорения процесса сверления. Пробку берут в левую руку и на узком конце ее делают отметку для отверстия, затем с легким нажимом начинают вращать сверло при помощи рукоятки все время в одну сторону. Нужно следить за тем, чтобы ось сверла совпадала с осью пробки. Когда сверло дойдет почти до конца пробки, следует поставить ее на другую (старую)

пробку, большего диаметра, лежащую на столе, и продолжать вращать сверло, пока оно не выйдет за пределы верхней пробки.

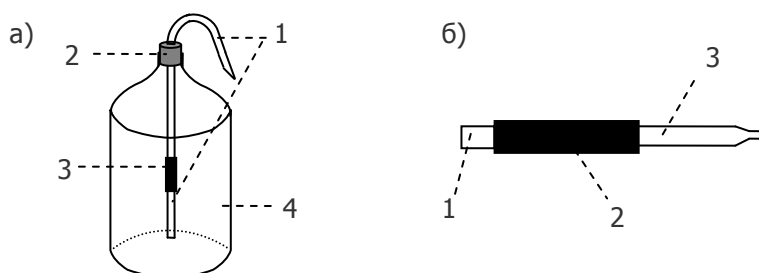


Рис.1. а) промывалка: 1 – стеклянные трубки, 2 – пробка с отверстием, 3 – соединительный шланг, 4 – сосуд из гибкого материала;

б) капельница: 1 – кусочек стеклянной палочки, 2 – резиновый шланг, 3 – стеклянная трубка с оттянутым носиком.

Разрезание стеклянных трубок. Чтобы отрезать кусок трубки, кладут ее на стол, и в нужном месте делают напильником надрез¹, придерживая трубку левой рукой. Затем трубку ломают, держа ее обеими руками (так, чтобы большие пальцы рук были с ближней стороны трубки) и слегка сгибая трубку концами к себе (несколько ее растягивая). Для изготовления промывалки и капельницы нужно отрезать две трубки: одну – длиной не менее 16 см, а другую – нужной длины для наращивания изогнутой трубки до дна промывалки (рис. 1а);

Получение трубок с оттянутыми концами (изготовление капилляра). Для получения капилляра трубку длиной 16 см на расстоянии 6 см от ее края прогревают² до размягчения, вынимают из пламени и медленно растягивают до нужного диаметра. Когда трубка остынет, на капилляре осторожно делают надрез и разламывают его, получая две трубки с оттянутым концом: короткую – для капельницы и длинную – для промывалки. Последнюю нужно согнуть под углом 40-60°.

ПРИМЕЧАНИЕ: чтобы повысить температуру пламени спиртовки нужно, во-первых, заменить этиловый спирт на изопропиловый, а во-вторых, оборудовать спиртовку воздушным дутьем, как показано на рис. 2:

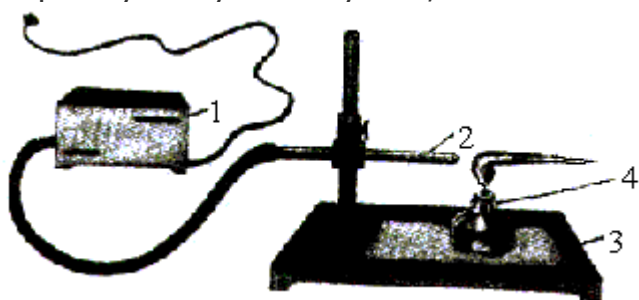


Рис.2. Установка с воздушным дутьем

1- микрокомпрессор;
2- пипетка (выходное отверстие около 0,5 мм);
3 – асбестовая подстилка;
4 – спиртовка

Сгибание стеклянных трубок. Стеклянную трубку прогревают (примерно посередине) довольно большую ее часть (длиной в 5-6 см). Затем, держа трубку обеими руками, нагревают в верхней части пламени то место, где должен быть сгиб, при непрерывном вращении трубки в одном и том же направлении. Когда стекло размягчится настолько, что трубка сама начнет гнуться, вынимают ее из пламени и

¹ Лишь свежий надрез помогает эффективно разрезать стеклянную трубку (а уже через несколько минут он «заплывает»).

² Нагреваемый предмет нужно помещать в верхнюю часть пламени (как наиболее горячую).

сгибают быстрым и плавным движением, поднимая концы кверху. Правильно согнутая трубка не должна иметь складок и сужений.

Оплавление трубок. Чтобы сгладить острые края трубок, их оплавливают. Для этого конец трубки вносят в верхнюю часть пламени и прогревают трубку, все время вращая вокруг ее оси до начала оплавления конца трубки.

Взвешивание

Принцип устройства теххимических весов. На металлическом коромысле весов (равноплечий рычаг) имеются три призмы: две на концах и одна посередине его. Средняя покоится на пластине, находящейся на центральной колонке весов и являющейся опорной. На боковых призмах лежат пластинки, к которым подвешиваются чаши весов. Коромысло снабжено длинной стрелкой, которая показывает на шкале величину отклонения коромысла от горизонтального положения. (При **горизонтальном** положении коромысла стрелка находится на **нулевой** отметке шкалы).

Когда на весах не работают, они должны быть **арретированы**, т.е. все движущиеся части их должны быть приподняты и ребра призм отделены от пластинок при помощи особого приспособления, называемого арретиром. При таком положении весов коромысло не может колебаться – это предохраняет призмы от излишнего истирания. Для взвешивания на теххимических весах применяются разновесы. Они лежат в ящике (который должен находиться на столике справа от весов) в определенном порядке (его необходимо строго поддерживать). «Ушки» миллиграммовых разновесов должны быть повернуты вправо.

Правила взвешивания. Ни в коем случае нельзя ставить на весы груз больший, чем указан в их паспорте. Необходимо помнить, что груз кладут на чаши и снимают с них только при **арретированных** весах.

Перед взвешиванием необходимо проверить нулевую точку весов. Для этого нужно повернуть ручку арретира и наблюдать за качанием стрелки. Если стрелка при качании вправо и влево отклоняется на одинаковое количество делений, или качания в обе стороны разнятся не более чем на 1,5 делений, можно считать, что весы в порядке. После проверки нулевой точки арретир закрывают. Если при качании стрелка весов отклоняется от нуля не так, как указано выше, то следует заявить о неисправности весов преподавателю или препаратору.

Взвешиваемый предмет (он должен иметь температуру, одинаковую с окружающей средой) ставят на левую чашу весов, а на правую помещают разновески (гирьки). Их берут только пинцетом и в определенном порядке: начинают с большей, а затем ставят следующую – меньшего значения.

Взвешивание можно считать законченным, когда разновеска в 0,01 г оказывается недостаточной, а в 0,02 г – избыточной. Полученную массу записывают в журнал и разновески в прежнем порядке кладут в гнезда ящика.

С учетом изученных правил взвесить один из предложенных эталонов и проверить значение его массы у преподавателя или препаратора.

Растирание и отсеивание вещества. Кусочки мела (примерно 1 г) растереть в фарфоровой чашке пестиком как можно тщательнее. Полученный порошок просеять на сите 0,08 мм. При просеивании постукивать шпателем сбоку по сити (ни в коем случае не надавливать на сетку). Затем взвесить отдельно каждую фракцию вещества (прошедшую и не прошедшую через сито). Рассчитать долю мелкой фракции и результаты показать преподавателю.

Определение концентрации раствора. Фильтрация

Измерение плотности жидкости. Перед измерением плотности жидкости (с помощью денсиметра – набора ареометров) следует предварительно узнать качественный состав этой жидкости и по справочнику определить ее примерную плотность. Затем налить жидкость в цилиндр на 50 или 100 мл до верхней его метки и осторожно опустить в нее ареометр, подобранный ориентировочно по справочнику. После уравнивания снять значение плотности по шкале ареометра. В случае зашкаливания брать соседний по набору ареометр. После использования ареометр нужно обязательно обмыть (под струей воды из-под крана), осушить и поставить на место. Измерить с помощью денсиметра плотность раствора, выданного препаратором, и определить его концентрацию (используя справочник). Правильность полученного результата проверить у преподавателя.

Фильтрация. Для отделения твердых веществ от жидкости применяется фильтрация. Для этого часто пользуются бумажным фильтром (гладким или складчатым); фильтрующим веществом может также служить вата, асбестовое полотно, измельченный уголь, пористое стекло (в фильтрах Шотта) и др.

Гладкий фильтр готовят из кусочка фильтровальной бумаги, соответствующего размеру воронки¹, складывая его вчетверо. Внешние углы обрезают по дуге. Полученный конус вставляют в воронку и, смачивая водой, добиваются, чтобы фильтр плотно прилегал к стенкам воронки.

Воронку (с фильтром) следует поместить в кольцо штатива так, чтобы нижний конец ее соприкасался со стенкой сосуда, в который фильтруют. Мутную жидкость, которую надо профильтровать, переносят на фильтр по стеклянной палочке (ее держат в левой руке). Фильтрация провести, используя и гладкий, и складчатый фильтры. (О приемах изготовления последнего узнать у преподавателя или препаратора.) В каком случае фильтрация идет быстрее? Почему? Процесс перенесения жидкости на фильтр, а также фильтрат (т.е. жидкость, отделяющуюся при фильтрации) показать преподавателю.

Фильтрация под вакуумом. Для быстрого отделения осадка от жидкости производят фильтрацию под уменьшенным давлением. Фарфоровую воронку Бюхнера при помощи пробки вставляют в толстостенную колбу для отсасывания – колбу Бунзена. Разрежение создают водоструйным насосом или насосом Камовского, или же электрическим вакуум-насосом. Чтобы жидкость не попала в насос, между ним и колбой для отсасывания помещают ловушку (склянку Дрекселя – рис. 14).

На дно воронки Бюхнера кладут два бумажных фильтра: нижний должен быть такого же размера, как дно воронки, диаметр верхнего – больше первого на 1,5 см. Для того, чтобы вырезать такой круг, нужно взять листок фильтровальной бумаги, наложить его на воронку и слегка надавить сверху ладонью. На бумаге получается отпечаток наружного диаметра воронки. Обрезав по полученному контуру фильтровальную бумагу ножницами, получаем верхний фильтр (большой). Меньший фильтр помещают на дно воронки, смачивают небольшим количеством дистиллированной воды и плотно прижимают ко дну. Сверху кладут второй фильтр, края которого расправляют по стенке воронки, и его тоже смачивают. Колбу присоединяют к насосу, при этом необходимо, чтобы фильтры плотно «присосались» ко дну и стенкам воронки. При фильтрации в воронку Бюхнера по стеклянной палочке наливают раствор с осадком. Когда большая часть жидкости отфильтруется и осадок уплотнится, нужно следить за тем, чтобы в нем не получались трещины. В случае их появления осто-

¹ Край фильтра должен быть ниже края воронки не менее, чем на 0,5 см.

можно заглазить трещины широкой частью стеклянной пробки. Ею же прижимают осадок ко дну воронки для более полного отделения фильтрата.

Фильтрование можно считать законченным, если на конце воронки больше не появляются капли фильтрата. Прежде чем закрыть кран водоструйного насоса, необходимо «погасить» вакуум в колбе. Для этого из нее вынимают пробку с воронкой.

Чтобы снять осадок с воронки Бюхнера, ее переворачивают на лист фильтровальной бумаги, лежащий на столе. При осторожном постукивании по воронке осадок падает на бумагу. Используя фильтрование под уменьшенным давлением, а также центрифугирование (правила работы с центрифугой приведены отдельно), разделить систему «осадок-раствор», выданную лаборантом, и показать разделенные раствор и осадок преподавателю.

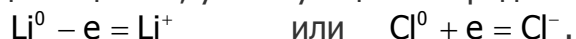
Вопросы к семинару

1. Техника лабораторных работ со стеклом (разрезание, сгибание, оплавление, запаивание трубок, изготовление капилляров).
2. Правила подбора и сверления пробок.
3. Химическая посуда, указать назначение каждой. Мытье химической посуды. Как проверить ее чистоту?
4. Какую посуду называют мерной, а какую – измерительной? Правила работы с нею. Устройство и назначение промывалки.
5. Схема конструкции лабораторных весов. Правила взвешивания.
6. Какое физическое свойство в жидкостных термометрах используется при определении T ? Какие жидкости, кроме ртути, можно применять для этой цели?
7. Ареометры. Их назначение, точность определения с помощью денсиметра. Правила пользования ареометрами.
8. Различные способы отделения осадка от раствора: фильтрование (для чего используют складчатый фильтр?), декантация, центрифугирование. Указать недостатки и преимущества каждого. Что такое центрифугат, фильтрат? Виды фильтров. Фильтрование с обогревом, под вакуумом. Как провести фильтрование, если имеется всего 3 капли мутного раствора?

ЭКВИВАЛЕНТ

Эквивалентом вещества в **реакциях обмена** называется его **реальная** частица (атом, ион, молекула) или **условная** (нереальная) частица (доля атома, иона, молекулы), которая равноценна иону H^+ . Реальные частицы – это, в частности, однозарядные ионы Na^+ , Cl^- , NO_3^- и т.п., а условная – например, треть молекулы фосфорной кислоты $1/3 H_3PO_4$ (т.к. ее фактор эквивалентности (f) равен $1/3$) [8].

В **окислительно-восстановительных реакциях** (ОВР) эквивалент – это частица вещества, участвующая в передаче **одного** электрона (e):



Данные частицы – **реальные**; а **условной** в ОВР является, например, $1/3 MnO_4^-$ при осуществлении процесса в **нейтральной** среде. (В этих условиях перманганат-ион принимает 3 электрона, следовательно, **один** e присоединяется к $1/3$ данного аниона, т.е. $f = 1/3$ [8]). Молярная масса эквивалентов вещества рассчитывается по формуле: $M_f = f \cdot M$, и может быть определена экспериментально, как описано ниже.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«Определение мольной массы эквивалентов»

Собрать установку (рис. 3). Она состоит из штатива (1), на котором крепятся бюретка на 50 мл (2), реакционная пробирка (3)¹ и стеклянная воронка (4), соединенные между собой резиновыми шлангами (5), пробками с отверстиями (6) и стеклянными трубками (7).

Бюретку укрепить на штативе так, чтобы нулевое деление оказалось на уровне глаз наблюдателя. Не присоединяя пробирку, заполнить установку (через воронку) водой. Уровень ее в бюретке должен быть на нулевом делении, а в воронке – находиться в средней ее части.

Проверить установку на герметичность. Для этого присоединить пробирку и опустить воронку вниз на 15–20 см. Уровень воды в бюретке несколько опустится и останется постоянным (если установка негерметична, то уровень воды в бюретке будет непрерывно опускаться, приближаясь к уровню воды в воронке).

Если система герметична, то отсоединить пробирку, на дно ее поместить взвешенную (с точностью до 0,001 г) навеску исследуемого металла (около 0,02 г Zn или 0,009 г Mg, или столько же Al). Затем **быстро**, чтобы избежать потерь водорода, прилить двукратный избыток 1M H₂SO₄ к навеске цинка или магния, а в случае алюминия – 10% щелочь и сразу же **плотно** присоединить пробирку к установке.

Взаимодействие кислоты с цинком идет при комнатной температуре, а с железом требует нагрева (для чего погружают реакционный сосуд в стакан с горячей водой). Реакцию алюминия со щелочью следует ускорить нагреванием в конце опыта.

Водород, выделяющийся в результате взаимодействия металла с раствором кислоты или щелочи, вытесняет из бюретки воду. Воронку при этом надо опускать и стараться держать воду в ней и в бюретке на одном уровне, чтобы давление газа внутри установки было все время близким к атмосферному.

Когда весь металл растворится, прекратится и понижение уровня воды в бюретке, однако окончательный отсчет показаний делается лишь после того, как пробирка **охладится** до комнатной температуры, и только после приведения к **одному уровню** жидкости в бюретке и в воронке.

Записать в отчет массу металла – m, г; объем вытесненного газа в условиях опыта – V, мл; температуру опыта – t, °C; давление по барометру – p, атм.; давление насыщенного пара воды при температуре опыта – h, мм рт.ст. (см. табл. 7).

Привести объем выделившегося водорода к нормальным условиям (н.у.), при этом надо учесть, что общее давление газа в бюретке, равное атмосферному p, складывается из парциальных давлений [8] водорода и водяного пара. Таким образом, объем водорода при н.у. определяется по формуле²:

$$V_0 = \frac{V(p - h) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760}.$$

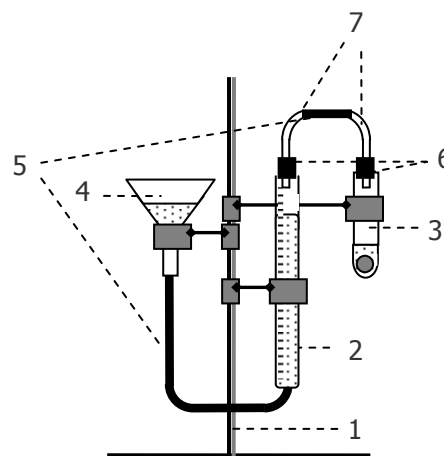


Рис.3. Установка для определения молярной массы эквивалентов металла по объему вытесненного водорода

¹ Для более точного определения эквивалента лучше использовать пробирку Верховского.

² Данная формула не учитывает, что давление пара над раствором меньше, чем над чистой водой [8]. Это тоже может быть причиной неточного определения эквивалента металла.

Затем рассчитать мольную массу эквивалентов металла, соответствующую 1,008 г водорода (по объему – 11 200 мл H_2), используя равенство: $M_f = 11\,200\,m / V_0$.

Опыт провести два раза, величину M_f найти как среднее из двух определений. Сравнить полученное ее значение с рассчитанным по формуле: $M_f = f \cdot M$ и оценить абсолютную и относительную ошибку эксперимента. Чем она обусловлена?

Таблица 7. Зависимость p водяного пара (в миллиметрах рт.ст.) от t ($^{\circ}C$)

Температура	Давление	Температура	Давление	Температура	Давление
1	4,93	11	9,84	21	18,65
2	5,29	12	10,52	22	19,83
3	5,68	13	11,23	23	21,07
4	6,10	14	11,99	24	22,38
5	6,54	15	12,79	25	23,76
6	7,01	16	13,63	26	25,21
7	7,51	17	14,53	27	26,74
8	8,05	18	15,48	28	28,35
9	8,61	19	16,48	29	30,04
10	9,21	20	17,54	30	31,82

Вопросы к семинару

1. Определение моля и эквивалента. Как рассчитать фактор эквивалентности?
2. Закон Авогадро. Мольная масса и мольный объем вещества и его эквивалентов. Для каких соединений они имеют переменные значения? Закон эквивалентов.
3. Как практически определить M и M_f . Формула Клапейрона-Менделеева.
4. При каких условиях реальные газы можно рассматривать как идеальные?
5. Сколько атомов в моле вещества? а молекул в 100 мл воды при $4^{\circ}C$?
6. Решить каждому студенту одну из следующих задач по [6] С.4 (№10 и №11), С.5-6 (с №1 по №9), С.21 (с №12 по №16).

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

Состав раствора выражают разными способами: в массовых, объемных или молярных долях, или указывая его молярную концентрацию и др. [8].

Массовая доля соединения (w_i) показывает, какую часть (т.е. долю) от массы всей системы, состоящей из k компонентов, составляет масса данного вещества.

Объемная доля соединения (φ_i) используется для газообразных систем и равна отношению объема данного газа к объему всей системы, состоящей из k газов.

Молярная доля вещества (χ_i) равна отношению количества данного соединения к числу молей всей системы, содержащей k компонентов.

Доли рассчитывают по соответствующим формулам:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i}, \quad \varphi_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^k V_i}, \quad \chi_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}.$$

Молярная концентрация показывает количество растворенного вещества, которое находится в 1 л раствора. Ее обозначение – C . Например, запись $C(HCl) = 0,1$ моль/л означает, что в 1 л раствора – одна десятая моля хлороводорода.

да; а запись $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 1$ моль указывает на то, что 1 л раствора содержит 1 моль эквивалентов перманганата калия, то есть $1/5 \cdot 1$ или 0,2 моль его.

Возможна и другая запись молярной концентрации, например: 0,1М HCl – децимолярный раствор; или 2М ($1/5 \text{ KMnO}_4$), т.е. $2n \text{ KMnO}_4$ – это двунормальный раствор. (Если молярная концентрация выражена через моли эквивалентов, то обозначается C_f и при ее названии используется термин «нормальный».)

Молярная концентрация раствора, который приготовлен из навески растворенного вещества m (г) в мерной колбе объема V (мл), рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} (\text{моль / л}). \quad (\text{Для расчета } C_f \text{ вместо } M \text{ подставляют } M_f [8].)$$

Рассмотрим на конкретных примерах, как осуществляется переход от одного способа выражения концентрации раствора к другому.

Пример 1. Определить массовую долю азотной кислоты в 12М ее растворе, плотность которого (ρ) равна 1,33 г/мл.

Массовая доля кислоты определяется формулой: $\omega(\text{HNO}_3) = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m_{\text{р-ра}}}.$

Масса 1 л 12М раствора кислоты равна: $m_{\text{р-ра}} = \rho V = 1,33 \cdot 1000 = 1330 \text{ г};$

а масса растворенного вещества: $m(\text{HNO}_3) = M \cdot n = 63 \text{ г / моль} \cdot 12 \text{ моль} = 756 \text{ г}.$

Следовательно, $\omega(\text{HNO}_3) = 756 / 1330 = 0,567 = 56,7\%.$

Пример 2. Рассчитать молярную и нормальную концентрации фосфорной кислоты с массовой долей кислоты в растворе 3% ($\rho \approx 1 \text{ г/мл}$).

Искомые концентрации определяются формулами: $C = \frac{n}{V}$ и $C_f = \frac{n_f}{V}.$

Если взять 100 г раствора, указанного в задаче, то получим:

$$V = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{100 \text{ г}}{1 \text{ г/мл}} = 100 \text{ мл}, \quad n = \frac{m}{M} = \frac{3 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,0306 \text{ моль}.$$

И тогда:

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,0306 \cdot \frac{1000 \text{ мл}}{100 \text{ мл}} = 0,306 \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \quad \text{а } C_f = C(1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4) = 3C = 0,918 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Приготовление растворов»

(Приготовленные растворы обязательно сдавать препаратору!)

1. **Приготовление раствора заданного состава.** Определить состав концентрированной серной кислоты, имеющейся в лаборатории, с помощью ареометра и, проведя необходимые расчеты, приготовить из нее 100 мл раствора с массовой долей кислоты, указанной преподавателем. В присутствии препаратора измерить плотность полученного раствора и сравнить ее значение с представленным в табл. 8. Рассчитать ошибку определения. Чем она может быть вызвана?

2. **Определение влажности воздушно-сухой соли.** Исходя из точной навески дихромата калия, указанной преподавателем по таблице 9, приготовить 100 мл раствора. Измерить его плотность (в присутствии препаратора) и рассчитать влажность исходной соли.

Пример расчета: пусть приготовили 100мл раствора из 8,7г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Его плотность – 1,0533г/мл, значит, $m(\text{раствора}) = 105,53\text{г}$, а $w_i (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 7,986\%$ (находим по табл. 8 интерполяцией). Значит, $m(\text{сухой соли}) = 105,53\text{г} \cdot 7,986\% = 8,4276\text{г}$. Следовательно, влажность соли: $(8,7 - 8,4276) / 8,7 = 3,1\%.$

Таблица 8. Плотность водных растворов при 18⁰С

W, %	H ₂ SO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇
2	1,013	1,0122
4	1,027	1,0264
6	1,040	1,0408
8	1,055	1,0554
10	1,069	1,0703
12	1,083	–

Таблица 9. Задания к определению влажности соли K₂Cr₂O₇

№ задания	1	2	3	4	5	6	7	8
Навеска соли, г	3,9	6,8	8,7	4,6	2,4	7,2	6,4	7,9

Вопросы к семинару

1. Способы выражения состава раствора. Вывод формул перехода от одного способа выражения состава раствора к другому.

3. Рассчитать объем 98%-ной серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/мл) для приготовления: а) 200 мл 84,3% раствора ($\rho = 1,77$ г/мл); б) 400 мл 0,01н раствора ($\rho \approx 1$ г/мл).

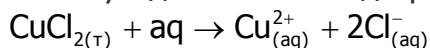
4. Решить одну из следующих задач каждому студенту по [6], С.5 (№9), С.6 (с №1 по №8), С.8 (с №11 по №16).

ТЕРМОХИМИЯ

Химические реакции, как правило, сопровождаются тепловыми эффектами, которые изучают в специальном разделе – **термохимии**.

Термохимические расчеты основаны на применении **закона Гесса** (1836 г.): тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от способа ее проведения, и определяется лишь начальным и конечным состоянием системы реагирующих веществ. В частности, если процесс идет в несколько стадий при $p = \text{const}$, то его общий тепловой эффект (ΔH) равен сумме тепловых эффектов всех этих стадий [8].

Теплота растворения соли. Растворение представляет собой физическое или химическое явление в зависимости от природы веществ. Химические процессы растворения, как и химические реакции, обычно сопровождаются значительными тепловыми эффектами [8]. Рассмотрим, почему одни соли в воде растворяются с **выделением** тепла, как, например:



$$\Delta H_{298}^0 = -72,8 \text{ кДж/моль},$$

а другие – с **поглощением**: $\text{KCl}_{(\text{т})} + \text{aq} \rightarrow \text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$, $\Delta H_{298}^0 = 18,4 \text{ кДж/моль}$.

При растворении соли в воде происходят два основных процесса. Первый – эндотермический, связанный с **разрушением** кристаллической решетки; второй – экзотермический, обусловленный **гидратацией** ионов соли (причем ΔH образования гидратов тем отрицательнее, чем выше заряд иона и меньше его радиус). И если по абсолютной величине ΔH **первого** процесса больше, то растворение идет с эндозэффектом; если же **второго**, то – с экзозэффектом.

Теплота нейтрализации. Тепловой эффект реакции нейтрализации, как и других химических процессов, можно представить алгебраической суммой энтальпий (т.е. ΔH) разрушения прежних химических связей и образования новых.

Так, при смешении растворов сильной кислоты и щелочи энергия затрачивается на разрушение гидратных оболочек ионов водорода ($H_{(aq)}^+ \rightarrow H^+$) и гидроксила ($OH_{(aq)}^- \rightarrow OH^-$), но выделяется при образовании молекул воды ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O_{(ж)}$). Тепловой эффект суммарного процесса: $H_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^- \rightleftharpoons H_2O_{(ж)}$ равен алгебраической сумме указанных теплот. (Если подходит строго, то нужно учесть и теплоты взаимного разбавления при смешении растворов.)

При взаимодействии щелочи со **слабой** кислотой энергия затрачивается не только на дегидратацию реагирующих частиц, но и на осуществление диссоциации слабого электролита, например: $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$.

Последний процесс более энергоемок, чем дегидратация ионов, поэтому суммарный тепловой эффект данной реакции нейтрализации менее отрицателен, чем при взаимодействии щелочи с сильной кислотой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Определение тепловых эффектов»

Для определения тепловых эффектов химических процессов их проводят в специальном приборе – калориметре, а величину ΔH рассчитывают по изменению температуры (Δt) в ходе данного процесса по формуле:

$$\Delta H = -K \cdot \Delta t / n \text{ (кДж/моль)},$$

Где n – количество реагента, взятого в **недостатке**, а K – тепловое значение калориметра. Оно показывает, какому тепловому эффекту соответствует повышение температуры на один градус, иначе говоря, K равно количеству тепла, которое необходимо затратить, чтобы нагреть калориметр с его содержимым на 1°C , и имеет размерность: кДж/(моль*градус).

Поскольку K представляет собой сумму теплоемкостей всех составных частей, входящих в калориметрическую систему, то его можно определить, точно зная массы и удельные теплоемкости всех деталей и содержимого калориметра. Но в настоящей работе значение K предлагается рассчитать (как показано в пункте 5) по изменению температуры (Δt), найденному экспериментально при **строго определенном разбавлении** серной кислоты, величина ΔH которого известна (пункт 1).

1. Определение Δt при разбавлении кислоты.

а) С помощью ареометра определить концентрацию имеющейся в наличии концентрированной серной кислоты и приготовить из нее 200 мл 84,3%-го раствора ($\rho = 1,77$ г/мл) – один на подгруппу (охладить до комнатной температуры).

б) Собрать установку (рис. 4). Она состоит из сосуда Дьюара (1) емкостью 1 л, внутри которого помещены теплоизолирующая прокладка (2) и стакан (3) объемом 200 мл. Сосуд Дьюара закрывается крышкой (4), имеющей три отверстия: для помещения термометра (5), небольшой воронки с широким тубусом (6) и мешалки (7). При помощи специального держателя укрепить термометр (его перед началом опыта надо вставлять в калориметр по-

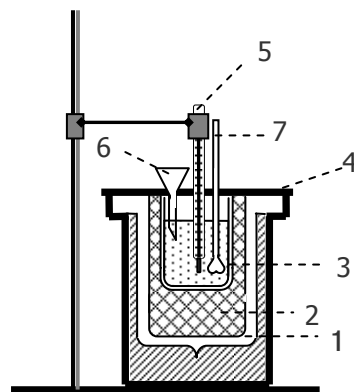


Рис.4. Калориметрическая установка.

следним, а после окончания опыта вынимать из установки в первую очередь).

в) Чтобы определить Δt при разбавлении кислоты, в стакан (3) с помощью мерного цилиндра налить 100 мл воды и измерить ее T .

Показания термометра нужно снимать следующим образом: один студент перемешивает жидкость с помощью мешалки; одновременно он следит за секундометром и диктует время отсчета. За пять секунд до начала отсчета диктующий говорит: «Внимание». В это время второй студент с лупой оценивает приблизительное положение ртутного столбика в термометре и, когда диктующий скажет: «Отсчет!» – записывает соответствующие показания термометра. Их фиксировать с помощью лупы до десятых долей градуса **через каждую минуту** на протяжении всего опыта.

Эксперимент начинают с определения температурного хода калориметра. Для этого измеряют температуру содержимого калориметра в течение не менее 5 мин (начальный период опыта). Если при этом изменения T достаточно равномерны и невелики, то начинают **главный период опыта** (при котором также фиксируют показания термометра). То есть в определенный момент в калориметр через воронку, не прекращая перемешивания, добавляют второй реагент – 3,45 мл полученного раствора кислоты (его отмерить пипеткой на 10 мл с делениями).

После того, как процесс (разбавление кислоты) закончится, температурный ход в калориметре снова станет равномерным и небольшим. В этом последнем периоде опыта температурные отсчеты делать в течение 5 мин.

Провести не менее двух параллельных опытов по определению Δt при разбавлении кислоты.

2. **Определение Δt при растворении соли.** С точностью до 0,01 г взять навеску (см. табл. 1) одной из солей, указанной преподавателем.

Таблица 10. Навески солей для определения ΔH их растворения

Название соли	Формула	Навеска, г
Хлорид калия	KCl	6,55
Кристаллическая сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	3,26
Дихромат калия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	3,34
Гидрофосфат натрия (12-ти водный)	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	4,07

В калориметр с помощью мерного цилиндра налить 80 мл воды (комнатной температуре) и далее, используя методику опыта 1в, определить Δt растворения соли, высыпая ее навеску в воду в начале главного периода.

Провести два параллельных опыта по определению Δt растворения соли.

Таблица 11. Теплоты растворения некоторых солей в воде

№	Соль	Число молей воды на 1 моль соли	t °C	$\Delta H_{\text{раств.}}^0$, кДж/моль
1	KCl	200	20	18,4
2	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ¹	400	12	67,3
3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	400	18	69,9
4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	400	18	95,6

3. **Определение Δt при реакции нейтрализации.** Рассчитать, какую навеску щелочи нужно взять для приготовления 1 л раствора (один на подгруппу), в 100 мл которого содержалось бы на 5% меньше молей эквивалентов щелочи, чем количество эквивалентов серной кислоты в 3,45 мл 84,3%-го раствора.

¹ В случае б/в Na_2CO_3 $\Delta H_{\text{раств.}}^0 = -23,4$ кДж/моль, т.е. значение отрицательно (как и для б/в Na_2HPO_4).

По результатам расчета приготовить раствор щелочи и охладить его до комнатной температуры. Налить в калориметр 100 мл полученной щелочи и определить Δt ее нейтрализации (используя методику опыта 1в) при добавлении (в начале главного периода) 3,45 мл 84,3%-ой серной кислоты. Опыт провести 2 раза.

4. Поправки на теплообмен со средой. Результаты выполнения пунктов 1, 2 и 3 изобразите в виде графиков на миллиметровой бумаге. На оси абсцисс откладывать время в минутах (1 см – это 1 мин), а на оси ординат – показания термометра (пример графика показан на рис. 5).

Подчеркнем, что именно наличие температурного хода в начальном (AB) и конечном (CD) периодах свидетельствует о том, что во время опыта имеет место теплообмен калориметра с окружающей средой. В расчетах это учитывается следующим образом: прямая AB экстраполируется вправо, CD – влево. Через среднюю точку (E) отрезка BC проводится перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения его с линиями AB и CD. Величина отрезка LN соответствует изменению температуры калориметра: $\Delta t = t_2 - t_1$, вызванному только проводимым процессом.

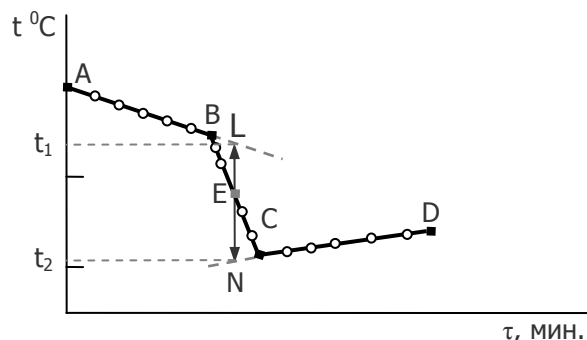


Рис.5. График изменения температуры в процессе растворения соли.

5. Расчеты теплового значения калориметра и величин ΔH проведенных процессов. Исходя из того, что величина ΔH разбавления кислоты (пункт 1) равна $-46,2$ кДж/моль, рассчитать тепловое значение калориметра (величину K), используя выше приведенное равенство.

Затем найти ΔH растворения соли (пункт 2) по формуле:

$$\Delta H = -K \cdot \Delta t \cdot M/m \text{ (кДж/моль)}, \quad \text{где } m \text{ – навеска (в граммах) соли, } M \text{ – ее}$$

молярная масса. Сравнить со справочным значением ΔH^0 (табл. 11). Указать причины возможных расхождений. Рассчитать погрешность эксперимента.

Аналогично определить ΔH процесса нейтрализации с учетом ΔH разбавления кислоты (пункт 3). Объяснить причины отклонения найденного значения теплоты нейтрализации от справочного:



Вопросы к семинару

1. Определение термохимии. Экзо- и эндотермические процессы. Почему химические и фазовые превращения сопровождаются выделением или поглощением тепла? Единицы измерения теплоты.

2. Из каких тепловых эффектов складывается значение ΔH растворения соли? Что такое теплота гидратации? Как влияет на ее величину заряд и радиус иона?

3. Почему идет растворение при $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$? В случае какой соли (и почему?) теплота растворения больше: б/в сульфата меди или медного купороса?

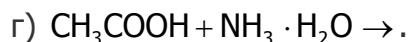
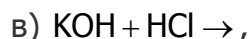
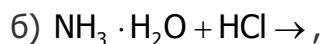
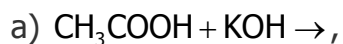
4. Что такое теплота разведения? От чего зависит ее величина?

5. Как измеряется на практике ΔH процесса? Устройство калориметра.

6. Как определить изменение температуры раствора в результате химического взаимодействия с поправкой на теплообмен с окружающей средой?

7. Тепловое значение калориметра? Какие способы его оценки существуют?

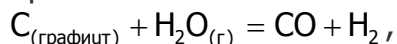
8. Расположить реакции в порядке роста их теплового эффекта:



9. Рассчитать теплоту диссоциации одноосновной кислоты, если ΔH нейтрализации ее раствором KOH составляет $-53,1$ кДж/моль.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Рассматривая любой химический процесс, например:



необходимо учитывать его обратимость, т.е. протекание не только в прямом направлении, когда реагенты (C и H_2O) образуют продукты (CO и H_2), но и в обратном, когда продукты переходят в исходные вещества. Хотя известны процессы, идущие только в одном направлении (**необратимо**), все же большинство их **обратимы** [8].

Со временем обратимая реакция достигает состояния химического **равновесия**, характеризующегося неизменностью во времени концентраций всех веществ. (Однако следует помнить, что химическое равновесие является **динамическим**, т.е. при этом протекают и прямой, и обратный процессы, но, сколько соединения расходуется по первому, столько же его возникает по второму.)

Состояние химического равновесия характеризуется **термодинамической** константой [8]. Для приведенной выше реакции, ее выражение:

$$K_a = \frac{a(\text{CO}) \cdot a(\text{H}_2)}{a(\text{H}_2\text{O})},$$

где $a(\text{CO})$, $a(\text{H}_2)$ и $a(\text{H}_2\text{O})$ – равновесные активности. Напомним [8], что активности веществ – это их эффективные концентрации, которые рассчитываются по формуле: $a = \gamma \cdot C$, где C – молярная концентрация соединения, а γ – коэффициент его активности. Кроме того, для чистых жидкостей и твердых веществ (в нашем примере – графит) при данной T активности являются **постоянными** величинами и потому входят в значение K_a а в **выражение** константы вместо них ставят единицу [8].

На практике удобнее пользоваться **концентрационной** константой равновесия (K_c). Для данной реакции: $K_c = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$, где квадратными скобками

обозначают **равновесные** молярные концентрации соединений. Отметим, что если $\gamma \neq 1$, то K_c лишь приблизительно равно K_a .

При изменении (под внешним воздействием) параметров системы: T , p или C веществ, – равновесие нарушается и устанавливается новое (при **других** значениях концентрации соединений), т.е. имеет место **сдвиг химического равновесия** [8]. Направление, в котором происходит этот сдвиг, определяется **принципом Ле Шателье**: изменение температуры, давления или концентрации в системе, произошедшее под внешним воздействием, вызывает смещение равновесия в направлении реакции (прямой или обратной), **ослабляющей** произведенное изменение [8].

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Равновесие»

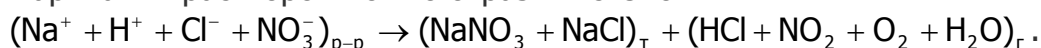
ПРИМЕЧАНИЕ. При оформлении отчета для всех процессов, которые будут осуществлены в данной работе, привести выражения констант равновесия (не забывая, что они записываются только по **сокращенному ионному** виду уравнения).

1. **Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние химического равновесия.** Поместить 1 г хлорида калия в фарфоровую чашку (опыт

проводить под тягой!) и прилить 10 мл конц. HNO_3 . Поставить чашку на водяную баню и выпарить досуха. Примерно 1/10 сухого остатка растворить в воде и добавить раствор нитрата серебра (для обнаружения Cl^-). Что наблюдается и почему?

Повторить выпаривание 2–3 раза, каждый раз добавляя к сухому остатку по 10 мл концентрированной азотной кислоты и анализируя остаток (после выпаривания) на присутствие хлорид-ионов. Каковы результаты?

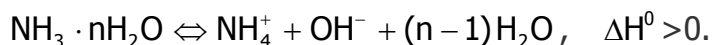
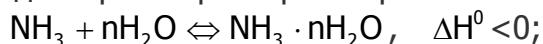
Затем к полученной соли прилить 10 мл конц. HCl и выпарить на водяной бане. Часть остатка растворить в 0,5 мл воды и добавить 1 каплю нитрата серебра. Что происходит? Объяснить все результаты, исходя из того, что процессы, происходящие при выпаривании растворов можно отразить схемой:



Очевидно, чем больше в растворе будет NO_3^- -ионов, тем выше доля NaNO_3 в твердом остатке после выпаривания. (И аналогично при увеличении концентрации хлорид-ионов в растворе – растет доля NaCl .)

2. Влияние температуры на состояние химического равновесия

а) В водном растворе. В растворе аммиака имеют место равновесия:



Куда при повышении T смещается равновесие второго процесса? Почему?

Проверить вывод на опыте, для чего в пробирку налить 3–4 мл воды, добавить 6 капель 0,3%-го раствора аммиака и каплю фенолфталеина. Нагреть смесь на водяной бане, затем охладить. Что наблюдается? Объяснить результаты эксперимента.

б) В газовой фазе. Для реакции димеризации диоксида азота:



Поскольку NO_2 – бурый газ, а N_2O_4 – почти бесцветный, то по изменению окраски газовой смеси можно судить об изменении концентрации ее компонентов, то есть о смещении равновесия в сторону прямой или обратной реакции.

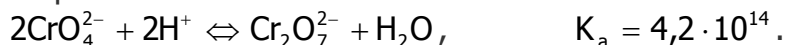
При выполнении опыта (проводить под тягой!) вначале получить оксид азота(IV). Для этого в колбу Вюрца насыпать немного медной стружки, добавить конц. HNO_3 , закрыть пробкой с газоотводной трубкой и очень осторожно нагреть.

Образующимся газом заполнить V-образную трубку, после чего оба ее конца плотно закрыть резиновыми пробками и, перевернув концами вниз, поместить одно колено в стакан с горячей водой, другое – с холодной водой. Наблюдается ли изменение окраски? Затем поменять положение концов трубки и через 2–3 минуты снова отметить – есть ли изменение окраски.

В каком направлении происходит смещение равновесия при нагревании? при охлаждении? Почему? Объясните с помощью принципа Ле-Шателье.

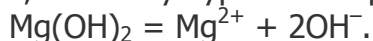
3. Влияние pH раствора на состояние химического равновесия

а) Гомогенное равновесие. Ионы CrO_4^{2-} придают раствору желтый цвет, а $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – оранжевый, причем в растворах солей и хроматов, и дихроматов устанавливается равновесие:



К 3 каплям дихромата калия (отметить его цвет) прибавить 2 капли 1М NaOH . Изменяется ли окраска раствора. Затем прибавлять к нему по каплям 1М серную кислоту до тех пор, пока цвет не станет прежним. Каковы причины его изменений? Объяснить, используя приведенное уравнение равновесия.

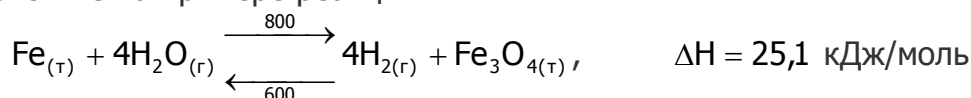
б) Гетерогенная система. В пробирку налить 2 мл раствора хлорида магния и медленно (по каплям при перемешивании) добавлять 1М щелочи до образования обильного осадка (не более!). Взболтать его, и полученную суспензию разлить в три пробирки. Первую оставить для сравнения, во вторую прилить 1 мл 1М HCl, а в третью – 2 мл 1М хлорида аммония. Что при этом наблюдается? Объясните результаты эксперимента, используя уравнение равновесия:



Какие выводы можно сделать на основании опытов 2 и 3?

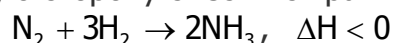
Вопросы к семинару

1. Основные признаки равновесия. Почему оно называется динамическим?
2. Закон действующих масс. Физический смысл термодинамической константы равновесия. Как рассчитать ее величину? Чем она определяется?
3. Изменение каких из следующих факторов: концентрация реагирующих веществ, ионная сила раствора, температура, давление, разбавление, – влияют на величину термодинамической константы равновесия? а концентрационной?
4. Что такое сдвиг химического равновесия? Принцип Ле-Шателье. Объясните его действие на примере реакции:



- а) при повышении: (1) р; (2) t; (3) концентрации H_2 ; б) при введении в систему: (1) CaO; (2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; (3) инертного твердого вещества.

В какую сторону сместится равновесие реакции:



- а) при увеличении концентрации H_2 ? б) при повышении р? в) при охлаждении системы? г) при введении инертного газа при постоянном р? а при постоянном объеме?

5. Что такое обратимые и необратимые процессы с точки зрения движущей силы реакции (значение ΔG) и положения равновесия (значение ΔG^0 или K_a)? Какие реакции называются практически необратимыми? Можно ли сделать обратимую реакцию практически необратимой и наоборот?

6. Написать выражение K_a каждому студенту для одной из следующих систем (указать, в каком направлении смещено равновесие этих процессов и почему?):

- | | |
|--|---|
| (1) $\text{Fe(OH)}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | (10) $\text{NaF}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$ |
| (2) $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | (11) $\text{NaCl}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow$ |
| (3) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ | (12) $\text{NaBr}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \dots$ |
| (4) $\text{BaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ | (13) $\text{NaI}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + \dots$ |
| (5) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ | (14) $\text{Mg} + \text{HCl} \rightarrow$ |
| (6) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ | (15) $\text{AgCl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \dots$ |
| (7) $[\text{HgI}_4]^{2-} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \dots$ | (16) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ |
| (8) $\text{MgCO}_3 \xrightarrow{t} \text{MgO} + \dots$ | (17) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow;$ |
| (9) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \dots$ | (18) $\text{Fe} + \text{HCl} \rightarrow$ |

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Теоретическая скорость – это число элементарных актов взаимодействия частиц за единицу времени, но для гомогенных процессов – в единице объема системы (в л), а для гетерогенных – на единице поверхности раздела реагирующих фаз [8].

На **практике** скорость химического процесса обычно характеризуют изменением концентрации вещества (в растворе или в газовой фазе) за единицу времени. Так, если в момент времени τ_1 концентрация реагирующих соединений равна C_1 моль/л, а в последующий момент времени τ_2 равна C_2 моль/л, то отношение:

$$(C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \Delta C / \Delta \tau,$$

выражает **среднюю** скорость реакции ($\bar{v}$) в интервале времени $\Delta \tau$. Чем меньше величина $\Delta \tau$, тем ближе отношение $\Delta C / \Delta \tau$ к истинной скорости ($v_{\text{ист.}}$) в соответствующий момент времени, т.е. можно записать:

$$v_{\text{ист.}} = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \bar{v} = \pm dC / d\tau.$$

Для гомогенных процессов такая **практическая** скорость реакции (разовем ее интенсивностью) пропорциональна **теоретической**, но для гетерогенных – первая зависит от величины поверхности раздела фаз, а вторая – нет (?) [8]. Зависимость же скорости, а значит, и интенсивности, от других факторов (природы реагирующих веществ, их концентрации, T) отражается т.н. **кинетическим уравнением** [8].

Для **гомогенной одностадийной** реакции (например: $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$) кинетическое уравнение записывается в соответствии со стехиометрией данного процесса (как и выражение K_a), причем отдельно для скорости прямой реакции ($\vec{v}$) и обратной ($\bar{v}$). В частности, для нашего примера имеем:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot a^2(\text{NO}) \cdot a(\text{Cl}_2) \quad \text{и} \quad \bar{v} = \bar{k} \cdot a^2(\text{NOCl}),$$

где $\vec{k}$ и $\bar{k}$ – **константы скоростей** прямого и обратного процессов (они постоянны при данной T). Степень, в которую возводится активность вещества в кинетическом уравнении, называется **порядком** реакции по данному веществу; он показывает, в какой степени активность соответствующего соединения влияет на скорость.

Для **гетерогенного** или **многостадийного** процесса порядки, как правило, не совпадают по величине со стехиометрическими коэффициентами реакции и могут быть, в частности, дробными или равными нулю [8]. К многостадийным процессам относится, например, разложение тиосульфата натрия при подкислении:



или в ионном виде: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

(Подчеркнем, что кинетические уравнения, как и выражения K_a , записываются, только исходя из **сокращенного ионного вида** уравнения реакции.) Если бы данный процесс был одностадийным, то кинетическое уравнение для прямой реакции, выраженное через концентрации, имело бы вид:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot C^2(\text{H}^+).$$

В действительности это взаимодействие включает как минимум четыре стадии:

- 1) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HS}_2\text{O}_3^-$, 2) $\text{HS}_2\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$,
- 3) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}_\downarrow$, 4) $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2^\uparrow + \text{H}_2\text{O}$,

а значит, приведенное выше кинетическое уравнение является **формально-кинетическим**¹. Истинный порядок данной реакции по каждому из реагирующих веществ предлагается оценить экспериментально (опыт 1 – см. ниже).

Отметим, что скорость v любого обратимого процесса равна **разности** значений $\vec{v}$ и $\overleftarrow{v}$ [8]. Но разложение тиосульфат-ионов можно условно считать необратимым, т.к. есть продукты, которые выводятся из сферы реакции (S и SO_2), поэтому значением $\overleftarrow{v}$ можно пренебречь и считать скорость v равной $\vec{v}$.

Кроме того, время окончания наблюдения в опытах 1 и 2 фиксируется по едва заметному появлению мути (начало образования продукта – серы), т.е. на начальной стадии процесса, когда скорость обратной реакции тем более можно не учитывать.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Скорость химических реакций»

1. **Определение константы скорости и порядка реакции.** Налить в четыре пробирки 5%-ный тиосульфат натрия и воду в следующих пропорциях:

Номер пробирки	V р-ра ($Na_2S_2O_3$), мл	V воды, мл
1	1	3
2	2	2
3	3	1
4	4	–

В приготовленные растворы тиосульфата натрия добавить по 1 мл 2,5%-ной серной кислоты и заметить по секундомеру, через какой промежуток времени после добавления появится **едва заметная муть**. Чем вызвано помутнение? Написать уравнение реакции. Результаты занести в таблицу:

Номер опыта	$\omega(Na_2S_2O_3)$, %	Время, с
1		
2		
3		
4		

Аналогично описанному выяснить, как зависит скорость реакции от концентрации кислоты (опыты 5-8), изменяя объем воды также от 3 мл до 0, а объем 2,5%-ой кислоты – от 1 до 4 мл, соответственно (лить кислоту в воду!). К приготовленным растворам кислот добавить по 1 мл 5%-го тиосульфата натрия.³

На основании полученных результатов определить порядки реакции по ионам: $S_2O_3^{2-}$ и H^+ , и оценить значение константы скорости в кинетическом уравнении исследуемого процесса: $\vec{v} = \vec{k} \cdot C^n(S_2O_3^{2-}) \cdot C^m(H^+)$,

считая, что $\vec{v} = v = 1/\tau$, где τ – время от момента сливания реагентов до момента появления мути (в секундах), а $\vec{k} = k$. (Поскольку k – это скорость реакции в стандартных условиях (в частности, при активностях реагентов, равных 1 моль/л [8]), то по аналогии с равенством: $v = \vec{v} - \overleftarrow{v}$ имеем: $k = \vec{k} - \overleftarrow{k}$), но если принять $\overleftarrow{k} = 0$ (случай кинетически необратимых реакций), то $k = \vec{k}$.)

Найти n , m и k предлагается следующим способом. Поскольку в первой части эксперимента (опыты 1 – 4) $C^m(H^+) = \text{const}$, то можно записать:

¹ Формально-кинетическое уравнение пишется с учетом стехиометрии суммарного уравнения процесса, как если бы он был одностадийным, но это очень грубое приближение.

$$v = k' \cdot C^n(S_2O_3^{2-}), \text{ где } k' = k \cdot C^m(H^+),$$

или: $\lg v = \lg k' + n \lg C(S_2O_3^{2-})$, т.е. получаем уравнение типа: $y = b + ax$.

Рассчитать значения величин, необходимых для определения n , m и k :

Номер опыта	v, c^{-1}	$\lg v$	$C(S_2O_3^{2-})$	$\lg C(S_2O_3^{2-})$	$C(H^+)$	$\lg C(H^+)$
1						
2						
...						
7						
8						

Построив по данным эксперимента (опыты 1-4) график зависимости $\lg v$ от $\lg C(S_2O_3^{2-})$, найти значение n (как tg угла наклона полученной прямой к оси $\lg C(S_2O_3^{2-})$), величину $\lg k'$ (отрезок, отсекаемый прямой на оси $\lg v$) и рассчитать значение k . Обработав аналогично результаты опытов 5 – 8 (при $C^n(S_2O_3^{2-}) = \text{const}$), определить величину m и еще одно значение k .

По рассчитанным двум значениям k найти среднее арифметическое ($\bar{k}$) и написать кинетическое уравнение процесса разложения тиосульфат-ионов, подставив найденные значения n , m и $\bar{k}$. Каков общий порядок данной реакции? [8]

2. Определение температурного коэффициента реакции и оценка ее энергии активации. Налить в три сухие пробирки по 1 мл 2,5%-ной серной кислоты, а в три другие – по 1 мл 5%-го тиосульфата натрия. Первый опыт провести при комнатной температуре. Быстро прилить серную кислоту к тиосульфату натрия и отметить время (по секундомеру) до едва заметного помутнения раствора.

Затем провести аналогичный опыт, но при T на 10°C выше комнатной, для чего следующую пару пробирок перед смешиванием растворов нагревать в течение 15 минут на водяной бане, температуру которой контролировать термометром.

Далее, нагревая растворы таким же способом, провести опыт при T , на 20°C превышающей комнатную. Полученные данные записать в таблицу:

Номер опыта	Температура, $^\circ\text{C}$	Время, с
1		
2		
3		

На основании экспериментальных данных рассчитать значение температурного коэффициента. Выполняется ли правило Вант-Гоффа в данном эксперименте?

Используя формулу Аррениуса в логарифмическом виде¹: $\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}$,

оценить значение E_a , построив график зависимости $\lg k$ (принять k равным v , т.е. $1/\tau$) от величины $1/T$, где T – температура раствора по Кельвину и считая множитель $\frac{E_a}{2,3R}$ равным тангенсу угла наклона полученной прямой к оси $1/T$.

3. Влияние концентрации гомогенного катализатора на скорость реакции (на примере разложения H_2O_2 в присутствии дихромата калия)

Собрать установку (рис. 6). Заполнить бюретку (1) водой до верхнего деления, затем, закрыв большим пальцем отверстие бюретки, перевернуть ее и погрузить в

¹ Если брать натуральные логарифмы, то множитель 2,3 в знаменателе не нужен.

ванну (2) с водой той же температуры (следить, чтобы во время опыта T в ванне была постоянной). Закрепить бюретку в штативе и отметить уровень жидкости в ней.

Отмерить цилиндром 30 мл 0,1%-го дихромата калия и вылить в колбу (3). В другую колбу налить 20-25 мл 10%-го H_2O_2 , поставить ее в ванну (2) и выдержать 15 мин. Отобрать пипеткой 5 мл H_2O_2 , вылить в колбу с дихроматом калия и сразу же закрыть пробкой с газоотводной трубкой (4), введенной в бюретку (рис. 6). Непрерывно и равномерно встряхивая колбу (не вынимая ее из ванны), через каждые 30 с измерять объем выделившегося кислорода. При этом один студент, равномерно встряхивая колбу, снимает показания уровня воды в бюретке по сигналу «Внимание, отсчет!» второго студента, который следит за временем и записывает показания.

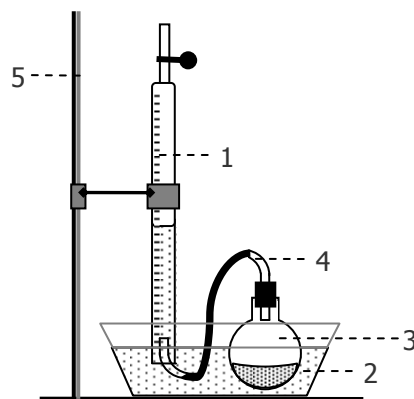


Рис. 6. Установка для изучения кинетики разложения H_2O_2 в присутствии дихромата калия.

Отметить окраску раствора в начале процесса и когда он закончится. (Опыт длится 8-10 мин.)¹ Результаты занести в таблицу:

$w(K_2Cr_2O_7)$, %	0,1	0,05	0
Время от начала опыта, с	Объем выделившегося кислорода, мл		
30			
60			
90			
...			
...			
...			

Провести аналогичный опыт, используя 0,05%-ный раствор дихромата калия, а затем без раствора дихромата калия, заменив его тем же объемом воды.

Сравнить результаты проведенных экспериментов, построив на одном графике кинетические зависимости для каждого опыта (откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – объем кислорода, выделившегося за каждые 30 с). Как зависит скорость реакции от концентрации катализатора? Написать уравнения суммарной реакции и ее стадий, включая образование интермедиата.

(Если провести разложение пероксида водорода в присутствии катализатора диоксида марганца, то будет ли от его количества зависеть скорость реакции?)

4. Автокатализ. К 5 каплям 5%-ой щавелевой кислоты добавить 3 капли 1М H_2SO_4 , затем 2 капли перманганата калия, отметить время, за которое произойдет обесцвечивание раствора и снова добавить 2 капли перманганата. Изменилось ли время обесцвечивания после 2-го добавления? А после 3-го? Какой **продукт реакции** является катализатором данного процесса?

5. Действие ингибитора. В 2 пробирки налить до 1/4 объема 1М H_2SO_4 и по капле раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ ¹. В одну добавить микрошпатель уротропина. Две оди-

¹ Можно ли на основании наблюдаемых внешних эффектов сделать предположение о механизме действия катализатора? (Учесть, что ассоциат $[Cr_2O_7 \cdot H_2O_2]^{2-}$ имеет черный цвет).

наковые железные проволоки очистить наждачной бумагой и опустить в пробирки. По времени появления достаточно интенсивной синей окраски оценить скорости реакций в пробирках и сделать вывод о роли уротропина.

6. Влияние величины поверхности реагирующего вещества на интенсивность гетерогенной реакции. Уравновесить на технических весах два пустых стаканчика, затем – с мелом. (Причем в один стаканчик поместить мел кусочками, а в другой – мелкораздробленный.) Затем в оба стаканчика одновременно добавить по 10 мл 1М HCl. Сохраняется ли равновесие весов? В каком стаканчике быстрее закончится реакция? Влияет ли величина поверхности раздела фаз на скорость?

Вопросы к семинару

1. Скорость химической реакции? В каких единицах она измеряется? Изменением концентрации какого из реагирующих веществ лучше определять скорость реакции на практике, если участвуют два или более веществ?

2. Как, имея данные опытов о зависимости значений концентраций реагентов от времени, найти истинную скорость реакции (в заданный момент времени)?

3. Факторы, влияющие на скорость гомогенных и гетерогенных процессов?

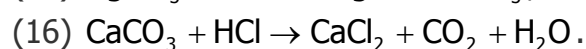
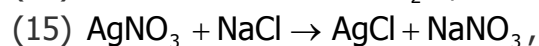
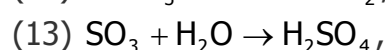
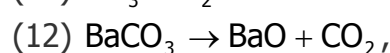
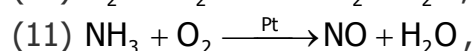
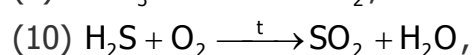
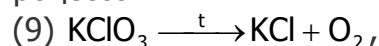
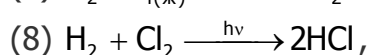
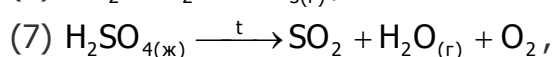
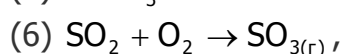
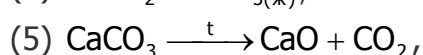
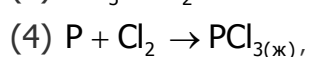
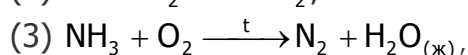
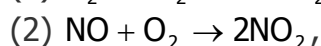
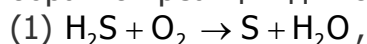
4. Что называется порядком реакции по данному веществу и общим порядком? Приведите примеры реакций нулевого, первого и второго порядка.

5. Физический смысл и размерность константы скорости? Зависимость ее от температуры? Что такое коэффициент Вант-Гоффа? Уравнение Аррениуса.

6. Роль катализатора в химических процессах. Автокатализ?

7. Скорость разветвленных и неразветвленных цепных реакций.

9. Написать каждому студенту формально-кинетические уравнения прямой и обратной реакций для одного из следующих процессов:



Вопросы к коллоквиуму I

1. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия.

2. Закон Гесса, следствия из него и их приложения. Экзо- и эндозффекты. Причины выделения и поглощения энергии при химических процессах.

3. Энтропия, ее размерность и физический смысл. Стандартные энтропии веществ, расчет изменения энтропии в ходе реакции.

4. Свободная энергия (G), ΔG и ΔG^0 , формула Гиббса. Оценка возможности протекания химического процесса при разной температуре (по стандартным значениям энтальпий образования и энтропий веществ).

¹ Гексациано(III)-феррат калия ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) является реактивом на ионы железа(II), т.к. образует с ними синий продукт состава: $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

5. Химическое равновесие, его признаки, истинное и ложное равновесие. Константа химического равновесия, её физический смысл.

6. Размерность константы равновесия. Связь со стандартным изменением энергии Гиббса. Концентрационная константа равновесия.

7. Сдвиг химического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Влияние различных факторов на положение равновесия и на величину константы равновесия. Примеры.

8. Скорость химической реакции (гомогенной, гетерогенной). Влияние различных условий на кинетику процесса.

9. Кинетическое уравнение. Порядок реакции по веществу и общий порядок, их связь со стехиометрическими коэффициентами. Как определяются порядки многостадийных процессов. Формально-кинетическое уравнение. Молекулярность реакции.

10. Меняется ли скорость процесса в ходе его протекания? Равновесие с точки зрения кинетики.

11. Константы скорости прямой и обратной реакции, их размерность и связь с константой равновесия. Что такое необратимые процессы с позиции термодинамики? кинетики? Условия их протекания.

12. Факторы, влияющие на константу скорости реакции. Зависимость ее от температуры. Формула Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса. Энергия активации.

13. Типы химических реакций (параллельные, последовательные, сопряженные). Цепные процессы.

14. Катализ и автокатализ. Ингибиторы и промоторы. Механизм действия катализатора. Влияет ли наличие его на равновесие реакции? на величину ее константы? а температура? Роль катализаторов в природе и в промышленности.

Задачи к коллоквиуму I

1. Исходя из данных: $\Delta H_{f,298}^0(\text{As}_2\text{O}_3) = -1335$, $\Delta H_{f,298}^0(\text{As}_2\text{O}_5) = -925$ и $\Delta H_{f,298}^0(\text{O}_3) = 142$ (кДж/моль), – рассчитать изменение энтальпии реакций:

а) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$, б) $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$.

2. Вычислить ΔG^0 процессов: а) $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$, б) $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_{3(r)} + \text{NO}$.

Возможно ли осуществление их в стандартных условиях.

3. При повышении температуры на 50°C скорость реакции возросла в 1200 раз. Рассчитать температурный коэффициент Вант-Гоффа.

4. Найти коэффициент Вант-Гоффа, если константа скорости реакции при 120°C составляет $5,9 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с), а при 170°C равна $6,7 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·с).

5. Вычислить процент разложения молекулярного хлора на атомы, если $K_a = 4,2 \cdot 10^{-4}$, а исходная концентрация хлора 0,04 моль/л.

6. Исходные данные: $C(\text{NO}) = 0,8$ моль/л, $C(\text{Cl}_2) = 0,6$ моль/л для реакции: $2\text{NO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = 2\text{NOCl}_{(r)}$. Во сколько раз изменится скорость процесса по сравнению с первоначальной, когда прореагирует половина количества NO?

7. Две реакции имеют одинаковый порядок и предэкспоненциальный множитель, но их E_a различаются на 100 кДж/моль. Во сколько раз константа скорости одной реакции будет больше константы скорости второй при 500 K? при 1000 K?

8. Константа равновесия процесса: $\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} = \text{COCl}_{2(r)}$, – при некоторой температуре равна 6. Найти равновесные концентрации всех веществ, если исходные C каждого из реагентов и продуктов по 1 моль/л.

9. Константа равновесия реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{COCl}_{2(г)}$, – при некоторой температуре равна 6. Рассчитать равновесные концентрации веществ, если исходные данные: 2 моль CO , 2 моль Cl_2 , 8 моль COCl_2 ?

10. Вычислить константу равновесия системы: $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{COCl}_{2(г)}$, если $C(\text{CO})_{\text{исх.}} = C(\text{Cl}_2)_{\text{исх.}} = 4$ моль/л, $C(\text{COCl}_2)_{\text{исх.}} = 0$, а $[\text{COCl}_2] = 3,27$ моль/л.

11. Определить выход NO в процентах (по объему), если исходные газы взяты из воздуха в объемном отношении 4:1, а $K_a = 5 \cdot 10^{-3}$.

12. Найти равновесную концентрацию H_2 в системе: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$, если исходная $C(\text{H}_2\text{S})$ равна 0,05 моль/л, а $K_a = 902$.

13. Сколько молей HZ образуется в системе: $\text{H}_2 + \text{Z}_2 = 2\text{HZ}$ из одного моля Z_2 и двух молей H_2 , если $K_a = 50$?

14. При сгорании 1 л (н.у.) C_2H_2 выделилось 58,2 кДж. Вычислить $\Delta H_{f,298}^0(\text{C}_2\text{H}_2)$, если $\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) = -393$, а $\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -286$ (кДж/моль).

РАСТВОРИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Произведение растворимости. Электролиты – это соединения, растворы которых проводят ток. Абсолютно нерастворимых веществ нет, поэтому в растворе над осадком даже малорастворимого электролита, всегда находится некоторое количество его ионов. Причем концентрация **насыщенного** раствора (т.е. находящегося в равновесии с осадком) считается **растворимостью** (s) данного электролита¹. А произведение активностей ионов осадка в его насыщенном растворе называется **произведением растворимости** [8]. Например, между малорастворимым соединением $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и его водным раствором устанавливается равновесие:



или менее строго (т.е. если вместо активностей брать **концентрации**):

$$\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Проводя анализ раствора, равновесного с данным осадком при стандартных условиях (ст.у.) [8], определяют его s (например, в моль/л), что позволяет оценить величину ПР. Ибо в соответствии с уравнением растворения: $[\text{Ca}^{2+}] = 3s$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 2s$, а, следовательно: $\text{ПР}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 36s^5$

Примеры решения задач.

Задача №1. Растворимость AgCl при 25°C составляет 0,0018 г/л. Вычислить произведение растворимости хлорида серебра.

Решение: $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Выразим растворимость через моль/л. Поскольку $M_r(\text{AgCl}) = 143,5$ г/моль, то имеем:

$$s(\text{AgCl}) = 0,0018 \text{ (г/л)} / 143,5 \text{ (г/моль)} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

При переходе в раствор 1 моль AgCl образует по 1 моль Ag^+ и Cl^- , следовательно, если растворилось $1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л, то над осадком:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

поэтому: $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

¹ В справочниках растворимость дается в граммах вещества, растворенного в 100 г воды, но можно выражать ее и через молярную концентрацию.

Задача №2. Рассчитать массу AgCl в 100 мл его насыщенного раствора, если $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$.

Решение: $\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,56 \cdot 10^{-10}$. И поскольку в данном случае растворимость AgCl равна концентрации каждого из **ионов** данного осадка а они равны между собой, следовательно:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ (моль / л)} = s(\text{AgCl}).$$

$$M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ г/моль, т.е. } 143,5 \text{ г составляет 1 моль,}$$

$$\text{а } X \text{ г} \quad - \quad 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль.}$$

Решая данную пропорцию, получим: $X = (143,5 \cdot 1,25 \cdot 10^{-5}) / 1 = 1,79 \cdot 10^{-3} \text{ (г)}$ – это масса AgCl , содержащегося в 1 л раствора или в 1000 мл; а при расчете на 100 мл: $m(\text{AgCl}) = 1,79 \cdot 10^{-3} \cdot 100 / 1000 = 1,79 \cdot 10^{-4} \text{ (г)}$.

Задача №3. Вычислить, в каком объеме насыщенного раствора SrSO_4 содержится 1 г этой соли, если ее ПР равно $3,2 \cdot 10^{-7}$.

Решение: $\text{ПР}(\text{SrSO}_4) = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$. Пусть $s(\text{SrSO}_4) = X$ моль/л, тогда $[\text{Sr}^{2+}] = X$ и $[\text{SO}_4^{2-}] = X$, а $\text{ПР}(\text{SrSO}_4) = X^2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$; откуда:

$$X = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$M(\text{SrSO}_4) = 183,6 \text{ г/моль; значит, } m(\text{SrSO}_4) = 183,6 \cdot 5,66 \cdot 10^{-4} = 0,1039 \text{ (г/л)} \text{ SrSO}_4.$$

Итак, 0,1039 г SrSO_4 находится в 1 л раствора, а 1 (г) будет содержаться в Y л раствора, откуда: $Y = 9,6 \text{ л} = V_{\text{р-ра}}$.

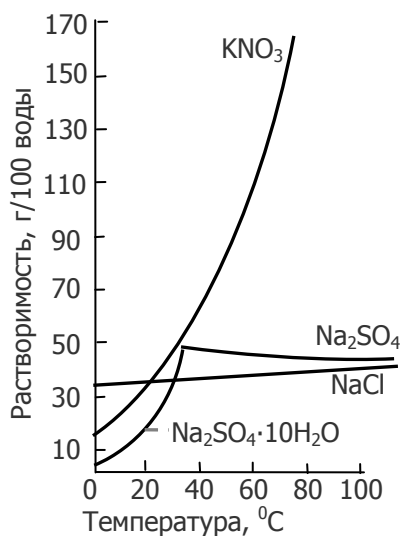


Рис.7. Зависимость растворимости солей от температуры

Влияние различных факторов на ПР и s . ПР является термодинамической константой равновесия для процесса растворения, т.е. его значение не зависит от состава раствора (в отличие от s), а лишь от **температуры, модификации** данного осадка и **природы** растворителя. (Чем полярнее молекулы последнего, тем больше скорость прямого процесса (растворения), но меньше обратного (осаждения), и, следовательно, выше концентрация насыщенного раствора, т.е. больше величины s и ПР .)

Влияние температуры на s и ПР . Согласно принципу Ле-Шателье, если растворение соли является **экзопроцессом**, то ее растворимость, а, значит, и ПР с ростом T **уменьшаются**

[8]. Для большинства солей растворение – это **эндопроцесс**, и величина их s и ПР при повышении температуры **растут**, причем тем резче, чем больше эндозэффект растворения. Например, нитрат калия KNO_3 растворяется со значительным поглощением тепла ($\Delta H = 36,4 \text{ кДж/моль}$), поэтому с ростом T его растворимость резко увеличивается (рис. 7). Теплота растворения хлорида натрия тоже положительна, но мала по величине ($\Delta H = 5,0 \text{ кДж/моль}$), как следствие, $s(\text{NaCl})$ мало меняется с изменением T (рис. 7). Более сложна зависимость s сульфата натрия от T (рис. 7): до 32°C кривая поднимается; далее при 32°C происходит ее **излом**, после чего она несколько снижается. Это объясняется тем, что ниже 32°C в равновесии с насыщенным раствором находится вещество $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, растворение которого идет с **эндо-**

эффектом. Но при 32°C это соединение, обезвоживаясь, переходит в продукт, который растворяется с **выделением** тепла.

Ненасыщенные и пересыщенные растворы. Раствор может быть ненасыщенным, когда произведение активностей ионов электролита, т.е. P_r [8] в растворе меньше величины его PR ($P_r < PR$) и тогда, естественно, осадок не образуется.

Раствор может быть также **пересыщенным** ($P_r > PR$). Это состояние является **неравновесным** и должно приводить к выпадению осадка (приход к равновесию!). Если же это не происходит, то лишь из-за **кинетического** фактора, а именно: тормозится стадия образования **зародышей** (это агрегаты частиц электролита достаточно устойчивые, чтобы они могли быть центрами формирования осадка). Поэтому, когда стадия образования зародышей перестает быть лимитирующей (например, при внесении кристаллика в раствор), то выпадает осадок, и система становится **равновесной**, т.е. пересыщенный раствор переходит в насыщенный.

Влияние одноименного иона на растворимость. Если в равновесную систему «осадок-раствор» вводят растворимый электролит, содержащий ионы, входящие в состав осадка, то это называют введением **одноименных** ионов. При их введении раствор становится пересыщенным ($P_r > PR$), поэтому из него дополнительно выпадает осадок, что снижает концентрации ионов этого осадка в растворе. А поскольку значение PR не зависит от состава раствора, то **увеличение** концентрации одного из одноименных ионов (действием извне!) приводит к **уменьшению** концентрации другого в **такой** степени, чтобы произведение их **активностей** (P_r) снова стало равным PR . Итак, введение в раствор **одноименных** ионов уменьшает растворимость осадка. (Максимальная s наблюдается в отсутствии в растворе избытка каждого из ионов, входящих в его состав.)

Отметим, что, добавляя к ненасыщенному раствору ($P_r < PR$) одноименные ионы, можно превратить его в насыщенный ($P_r = PR$), затем в пересыщенный ($P_r > PR$) и таким образом вызвать образование осадка.

Влияние посторонних ионов на растворимость. Солевой эффект. В растворе над осадком концентрация электролита мала (менее 10^{-4} M), т.е. катионы и анионы удалены друг от друга, и значит, слабо взаимодействуют, следовательно, их активности практически будут равны концентрациям.

Однако при добавлении к подобной системе достаточного количества хорошо растворимого электролита, не содержащего одноименных ионов, (т.е. соли с «**посторонними**» ионами) электростатическое взаимодействие частиц в растворе становится значительным и приводит к тому, что каждый ион окружает себя ионами противоположного знака. Из-за этого активность ионов осадка снижается, т.е. раствор становится ненасыщенным ($P_r < PR$), поэтому часть осадка растворяется (s увеличивается). Такое явление называется **солевым эффектом**.

Однако если концентрация «посторонней» соли будет слишком высокой, то наблюдается обратный процесс – **высаливание**, т.е. снижение величины s [8] в результате связывания молекул воды ионами добавленной соли в гидраты.

Переосаждение. Растворение осадка. Если к раствору, находящемуся в равновесии с осадком, например, CaSO_4 добавить электролит $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащий анионы, которые с катионами данного осадка образуют **менее** растворимое соединение CaC_2O_4 (табл. 12), то относительно последнего раствор становится пересыщенным, поэтому образуется этот **новый** осадок. В результате чего из-за снижения концентрации Ca^{2+} получим: $P_r(\text{CaSO}_4) < PR(\text{CaSO}_4)$. Поэтому растворится часть **ис-**

ходного осадка CaSO_4 , что опять повысит концентрацию Ca^{2+} , т.е. снова: $P_r(\text{CaC}_2\text{O}_4) > P_r(\text{CaC}_2\text{O}_4)$, и новая порция CaC_2O_4 выпадет в осадок. И так продолжится до практически полного перехода CaSO_4 в CaC_2O_4 . Такое явление называется **переосаждение**. (Самостоятельно с учетом данных, приведенных в таблице 2, рассмотрите случай, когда к осадку CaSO_4 добавляется раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.)

Рассуждая аналогично, получим, что если ионы осадка связываются в **достаточно** прочное¹ малодиссоциирующее вещество, то можно вызвать полное **растворение** осадка. Например, PbCrO_4 растворяется в щелочи из-за снижения активности Pb^{2+} над осадком в результате образования слабодиссоциирующего комплекса $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, а также в кислотах (например, в HNO_3) вследствие перехода ионов CrO_4^{2-} в устойчивые димеры² $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, не осаждающие $\text{Pb}(\text{II})$.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Растворимость и ПР»

ПРИМЕЧАНИЕ. При оформлении отчета привести уравнения равновесий всех проведенных в работе процессов в сокращенном ионном виде.

1. Влияние температуры на растворимость соли.

а) Ацетат кальция. В сухую пробирку налить насыщенный раствор ацетата кальция (прозрачный) и нагреть его почти до кипения. Что наблюдается? Сделать вывод. Охладить содержимое пробирки струей водопроводной воды. Что при этом происходит? Каков знак теплового эффекта растворения данной соли?

б) Алюмокалиевые квасцы. Отвесить в пробирке 2 г алюмокалиевых квасцов, добавить 3 мл воды и тщательно перемешать (в течение 5 мин.). Происходит ли при этом полное растворение квасцов? Нагреть содержимое пробирки почти до кипения. Что наблюдается? Каков знак теплового эффекта растворения данного вещества?

Часть раствора отлить в пробирку и быстро охладить под краном. Остальной раствор оставить охлаждаться **медленно**. Рассмотреть под микроскопом и зарисовать форму кристаллов, полученных при быстрой и медленной кристаллизации. Как следует охлаждать насыщенный раствор для получения крупных кристаллов?

2. **Определение растворимости хлорида натрия** (1 опыт на группу). В стакане на 100 мл смешать 20 г хлорида натрия и 30 мл воды. Нагреть смесь почти до кипения (при перемешивании). Осторожно слить прозрачный раствор в сухой стакан на 100 мл и наблюдать явления, происходящие при его охлаждении.

Взвесить фарфоровую чашку (с точностью до 0,01 г.) Измерив температуру остывающего раствора, часть его **сразу же** слить его в фарфоровую чашку (так, чтобы кристаллы не попали в нее!). После остывания взвесить чашку с раствором. Затем выпарить досуха раствор в сушильном шкафу. (Рассмотреть кристаллы хлорида натрия, выпавшие **в стакане**, под микроскопом и зарисовать их форму.) После выпаривания охладить фарфоровую чашку с кристаллами в эксикаторе и взвесить ее. Рассчитать растворимость хлорида натрия при измеренной температуре, сравнить со справочными данными, оценить и объяснить возможную ошибку опыта.

3. **Осаждение катионов бария. Переосаждение. Растворение.** К 1 мл хлорида бария добавить 2 мл раствора оксалата аммония. Отметить цвет осадка. Разделить его на 2 пробирки и отфуговать. **Центрифугат** слить в 2 другие пробирки и в одну добавить 1 мл оксалата аммония (для чего?), а в другую – 1 мл раствора

¹ Достаточно прочное соединение – значит, оно обеспечивает более низкую равновесную концентрацию данных ионов, чем осадок.

² Об их взаимных переходах (см. выше – лабораторная работа «Равновесие»).

дихромата калия. Дать объяснение происходящему. Какой из анионов более полно осаждает ионы бария и почему? (Сравните с данными табл. 12).

Таблица 12. Значения ПР некоторых малорастворимых электролитов при 25⁰С

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$
AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$	CaC ₂ O ₄	$2,6 \cdot 10^{-8}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	Mg(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-12}$
BaC ₂ O ₄	$1,2 \cdot 10^{-7}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
BaCrO ₄	$2,4 \cdot 10^{-10}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$ (при 18 ⁰ С)

В обе пробирки с **осадками** оксалата бария пролить по 1 мл дихромата калия. Что наблюдается? Объяснить полученный результат. Затем в одну пробирку добавить 1мл 1М H₂SO₄, а в другую – такое же количество уксусной кислоты и тщательно перемешать. Отметить наблюдение, прилить в обе пробирки по 1мл 1М HCl и перемешать. Происходит ли растворение осадков? Почему? Указать, при добавлении каких реагентов происходят явления, перечисленные в названии данного опыта.

4. Осаждение сульфат-анионов. Влияние природы осадителя и природы растворителя на полноту осаждения. Приготовить насыщенный водный раствор сульфата кальция и разлить в 3 пробирки. В одну добавить равный объем раствора хлорида бария, а в другую – хлорида кальция (зачем?). Отметить наблюдение. Какой из катионов осаждает сульфат-ионы более полно? В третью пробирку прилить равный объем этилового спирта. Объяснить наблюдение, учитывая разную полярность молекул воды и спирта, а также то, что диэлектрическая проницаемость последнего (равная 25) значительно ниже, чем у воды (80).

5. Приготовление пересыщенного раствора. Наполнить 1/3 пробирки сухим ацетатом натрия и добавить 1 мл воды. В стакане с кипящей водой нагреть содержимое пробирки до полного растворения соли (следить, чтобы и на стенках не осталось кристалликов). Затем закрыть пробирку влажным тампоном (для чего?) и осторожно охладить до комнатной температуры. Образуется ли осадок?

Внести в пробирку кристаллик ацетата натрия. Что наблюдается? Зафиксировать тепловой эффект процесса (проба рукой). Объяснить наблюдаемые явления.

6. Определение значения ПР гидроксида магния (1 опыт на группу). Ознакомиться с правилами работы на pH-метре; включить его в сеть. Через 10–15 минут проверить правильность показаний прибора по буферным смесям с pH 1,68 и 9,18¹.

Собрать установку (рис. 8). В стакан (1) на 200 мл опустить магнитную мешалку (2) и налить 50 мл 0,1н хлорида магния. В раствор погрузить (на 2 см) термометр (3) и электроды (4 и 5) pH-метра (6). Бюретку (7) наполнить 1М щелочью.

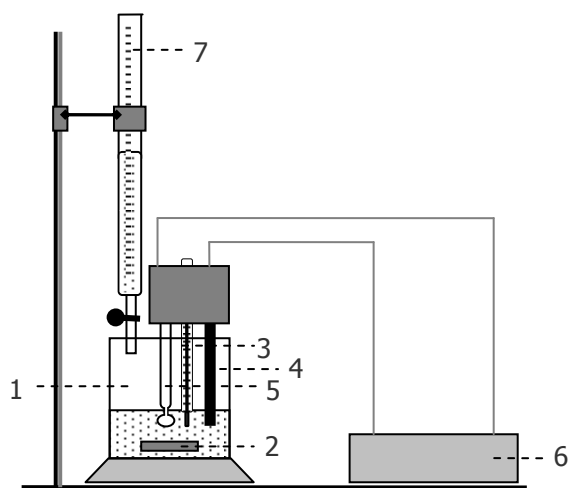


Рис. 8. Схема установки для определения ПР малорастворимых гидроксидов

¹ Напоминаем: отрицательный логарифм концентрации ионов водорода в растворе называется водородным показателем и обозначается pH [8].

Измерить pH исходного раствора в стакане, а затем, включив мешалку, определять pH, спустя минуту после каждого добавления щелочи. Вначале добавлять ее по каплям (до 0,5 мл суммарного объема, измеренного по бюретке), затем по 1,0 мл (до 4 мл) и, наконец, по 0,5 мл (до 7 мл).

На основании полученных данных построить кривую титрования хлорида магния щелочью в координатах «pH раствора – объем добавленной щелочи». Примерный ход кривой показан на рис. 9. Участок «аб» на этой кривой (с малым углом наклона) соответствует процессу осаждения гидроксида магния, а $(V_2 - V_1)$ – объем щелочи, пошедшей на образование данного осадка. Объясните, почему в точках «а» и «б» резко изменяется характер зависимости pH от V добавляемой щелочи.

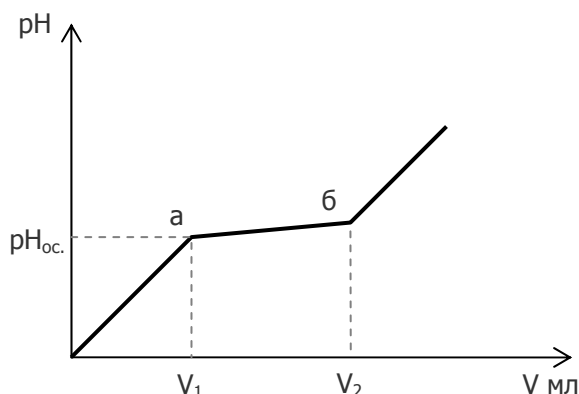


Рис. 9. Кривая титрования раствора хлорида магния щелочью

Определив по графику значение pH, при котором $2[Mg^{2+}] \approx a_{OH^-}$, рассчитать $ПР_{Mg(OH)_2}$ по формуле (как она получена?):

$$ПР = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{K_b}{a_{H^+}} \right)^3.$$

Сравнить найденное значение ПР с табличным. Объяснить возможное несовпадение этих величин.

Вопросы к семинару

1. Какие процессы происходят при растворении соли в воде? Что называется растворимостью вещества?
2. Как зависит растворимость соединений от температуры? Почему?
3. Классификация солей по величине растворимости. ПР.
4. Влияет ли на ПР температура, состав раствора, степень дисперсности, структура или количество осадка, находящегося в равновесии с раствором? а на растворимость осадка? Солевой эффект.
5. Какие расчеты можно проводить, исходя из ПР?
6. Составить каждому студенту задачу по теме «ПР» и привести ее решение.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Степень диссоциации электролитов (обозначается α), т.е. распад их при растворении на ионы, определяется отношением:

$$\alpha = \frac{\text{количество диссоциированных молекул}}{\text{общее количество молекул}}.$$

И если электролит диссоциирован в 0,1М растворе лишь частично ($\alpha < 1$), то он относится к **слабым** [8]. А поскольку электропроводность растворов обеспечивают свободные гидратированные ионы, то, очевидно, высокую проводимость имеют **достаточно** концентрированные растворы именно тех веществ, которые **полностью** диссоциированы на ионы, т.е. относятся к сильным электролитам. Для них $\alpha = 1$ – что имеет место, например, в 0,1М HCl. Однако значение проводимости этого раствора указывает на то, что лишь $\approx 80\%$ ионов реально обеспечивают проводимость,

а 20% находятся в неактивном состоянии. Это объясняется ассоциацией частиц, в частности, образованием **ионных пар**: H^+Cl^- [8].

При повышении концентрации раствора (до **определенного** предела¹) доля ассоциатов будет расти и, значит, активности ионов ($a = \gamma \cdot C$) падать, ибо уменьшаются их коэффициенты активности (γ) [8] из-за роста ионной силы (μ) раствора.

Значение μ рассчитывается по формуле: $\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2$, где Z_i – заряды ионов. Например, в случае 0,1М HCl и 0,1н H_2SO_4 :

$$\mu(\text{HCl}) = 1/2 (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,10, \quad \mu(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 (0,1 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 2^2) = 0,15.$$

По значениям μ , используя справочную таблицу (приложение 2), находим значения коэффициентов активности для H^+ : 0,76 и 0,73 соответственно. И, следовательно, активности H^+ в данных растворах: $7,6 \cdot 10^{-2}$ и $7,3 \cdot 10^{-2}$ (моль/л). Из их сравнения видно, что серная кислота должна хуже проводить ток, чем хлороводородная.

Рассмотрим, как влияет повышение ионной силы раствора на диссоциацию сильных кислот. Если к 1 л 0,1н H_2SO_4 ($\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 7,3 \cdot 10^{-2} = 1,14$) добавить 0,1 моль NaCl, то хотя при этом μ увеличивается с 0,15 до 0,25 ($\mu = 1/2 (0,1 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2)$), а поэтому $\gamma(\text{H}^+)$ снижается (до 0,67), но pH изменится мало (до 1,18), т.е. раствор останется почти таким же кислым, как и исходный.

Практически тот же результат получается и при добавлении соли, содержащей анион, **одноименный** с кислотным остатком, например, Na_2SO_4 .

Однако если добавить к серной кислоте такое же количество соли, образованной **слабой** кислотой, например, KCN, то ионы водорода свяжутся в молекулы этой **слабой** кислоты HCN. И тогда именно **диссоциация последней** станет определять $[\text{H}^+]$ в растворе; рассчитаем эту концентрацию. Диссоциация слабых электролитов **строго** характеризуется термодинамической константой равновесия [8]. Мы же для упрощения расчета возьмем **концентрационную** константу. Так, для диссоциации синильной кислоты: $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$, она будет иметь вид:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}.$$

Обозначим $[\text{H}^+]$ за X моль/л, тогда и $[\text{CN}^-] = X$ моль/л, т.к. при диссоциации HCN эти ионы образуются в **одинаковых** количествах (если пренебречь ионами H^+ , образующимися при диссоциации воды). Очевидно, концентрация молекул кислоты, например, в 0,1М растворе, будет равна: $[\text{HCN}] = (0,1 - X)$ моль/л.

Подставляя эти обозначения в выражение K_d (значение K_d берем из справочника), получим: $7,2 \cdot 10^{-10} = X \cdot X / (0,1 - X) \approx X^2 / 0,1^2$, откуда:

$$X = \sqrt{72 \cdot 10^{-12}} = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}.$$

Эта концентрация водорода почти в 10 тыс. раз меньше, чем в случае сильных кислот той же концентрации, т.е. значение pH ($-\lg 8,5 \cdot 10^{-6} = 5,07$) гораздо ближе к pH нейтрального раствора (равного 7).

¹ Выше этого предела по мере роста концентрации увеличиваются значения коэффициентов активности ионов (из-за снижения степени их гидратации) и становятся даже больше 1.

² В данной задаче величина X по сравнению с 0,1 незначительна, поэтому ею (как слагаемым) можно пренебречь. Если же после решения задачи окажется, что значение X сопоставимо с величинами других слагаемых, то решают задачу без упрощения формул.

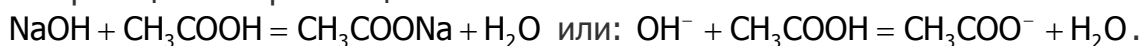
При добавлении соли, содержащей анион **одноименный** с анионом слабой кислоты, равновесие диссоциации этой кислоты сместится влево (по принципу Ле Шателье), и значение pH раствора еще более приблизится к 7 ¹.

Можно так же значительно уменьшить **щелочность** раствора, добавляя к нему соль **слабого** основания, например, NH_4Cl . На подобной **нейтрализующей** способности солей слабых кислот (или слабых оснований) основано и действие **буферных** растворов. Так, если взять смесь слабой кислоты и ее соли, например, 1 л раствора 0,1М по CH_3COOH и 0,1М по CH_3COONa , имеющий $\text{pH} = 4,75$ (пример расчета pH аналогичной смеси приведен ниже) и добавить 0,01 моль HCl , то **вся** эта кислота расходуется на протекание реакции:



В итоге раствор станет 0,11М по CH_3COOH и 0,09М по CH_3COONa , и pH снизится незначительно: с 4,75 до 4,66. А добавление того же количества HCl к 1 л **воды** резко уменьшает pH: с 7 до 2 ($\text{pH} = -\lg 10^{-2} = 2$).

С другой стороны, при добавлении к данной исходной смеси 0,01 моль NaOH протекает реакция нейтрализации:



Как следствие, раствор станет 0,09М по CH_3COOH и 0,11М по CH_3COONa и pH тоже изменится незначительно (с 4,75 до 4,83). А при добавлении 0,01 моль NaOH к 1 л **воды** pH резко увеличивается: с 7 до 12 ($\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\lg 10^{-2}) = 12$).

Итак, буферными называются растворы, значение pH которых практически не изменяется при добавлении сравнительно небольших количеств сильных кислот или щелочей, а также при разбавлении. (Докажите последнее расчетом самостоятельно.)

Буферные растворы применяют, когда важно поддерживать практически **постоянное** значение pH при добавлении сильной кислоты или щелочи. Пределы этих добавлений определяются так называемой **буферной емкостью** смеси, то есть **количеством** кислоты или щелочи, добавление которого изменяет значение pH одного литра буферного раствора на 1.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«Электролитическая диссоциация»

ПРИМЕЧАНИЕ. При оформлении отчета дать уравнения диссоциации использованных электролитов и проведенных реакций (в молекулярном и ионном виде).

1. **Электропроводность растворов электролитов.** В стакан на 200 мл налить 20 мл 1М уксусной кислоты и опустить в него (на **определенную глубину**) угольные электроды, последовательно соединенные с электролампой, выключателем и источником тока. Включить ток и отметить накал лампы. Долить в стакан воды примерно до 100 мл (глубину погружения электродов сделать **прежней!!!**). Изменяется ли при этом накал лампы? Почему? Выключить ток.

В другой стакан на 200 мл налить 50 мл 1М аммиака и, промыв электроды, опустить их в данный раствор. Включить ток и отметить накал лампы. Добавить уксусную кислоту из первого стакана и перемешать. Изменился ли накал лампы? Выключить ток. Дать объяснение эксперименту.

2. **Сравнение реакционной способности кислот.** В две пробирки отобрать равные объемы (примерно по 0,5 см³) порошка основного карбоната меди(II) и прилить по 1 мл 1н растворов кислот: в одну пробирку – хлороводородной, а в другую –

¹ Расчет pH для подобного случая рассмотрен в разделе «Методика решения задач» (см. ниже).

серной. Сравнить скорости выделения газа и окрашивания растворов. Затем в первую пробирку добавить 1 мл 2М ацетата натрия, а во вторую – 1 мл 2М хлорида натрия. Сравнить снова скорость процессов в обеих пробирках и объяснить результаты.

3. Изменение pH при разбавлении сильной кислоты. С помощью иономера измерить pH 0,1М HCl, затем pH этого раствора, разведенного в 100 раз (разводить последовательно: вначале в 10 раз, потом, отобрав порцию полученного раствора, еще в 10 раз). Сравнить измеренные значения pH и теоретически рассчитанные. Как меняется кажущаяся степень диссоциации при разбавлении раствора?

4. Определение константы диссоциации слабого электролита. Измерить (как можно точнее!) pH 0,01М аммиака, рассчитать константу диссоциации гидрата аммиака и сравнить с табличным ее значением. Какова ошибка определения?

5. Влияние одноименного иона на степень диссоциации. В пробирку налить 1 мл 0,1М аммиака, измерить его pH с помощью универсальной индикаторной бумаги (УИБ)¹ и добавить 2 капли фенолфталеина. Что наблюдается и почему? Затем вносить в пробирку по 2–3 кристаллика хлорида аммония (каждый раз интенсивно перемешивать до их полного растворения), пока раствор не обесцветится. Снова измерить pH индикаторной бумагой. Объяснить результаты.

6. Свойства буферного раствора.

а) Разбавление. С помощью УИБ определить pH ацетатного буфера, затем, взяв 1 мл этого раствора, развести его в 100 раз. Каково значение pH полученного раствора? Объяснить результаты.

б) Добавление кислоты и щелочи. В две пробирки налить по 2 мл аммиачного буфера, измерить его pH, используя УИБ, затем в одну пробирку добавить каплю 1М HCl, в другую – каплю 1М NaOH, перемешать и определить pH полученных растворов. Повторить опыт, взяв вместо буфера дистиллированную воду и сделать выводы.

в) Определение буферной емкости. В стаканчик на 100 мл налить 20 мл 0,1М ацетатного буфера и измерить его кислотность с помощью иономера. Затем добавлять (удобнее из бюретки) по 0,2 мл 1М HCl при перемешивании, определяя pH раствора после каждого добавления. Опыт закончить, когда pH изменится более чем на единицу по сравнению с исходным значением. На основании полученных результатов рассчитать буферную емкость исследованного раствора.

Вопросы к семинару

1. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Автопротолиз воды. Водородный и гидроксильный показатели.
2. Значение pH раствора 12,3. Вычислить $[H^+]$ и $[OH^-]$.
3. Во сколько раз увеличивается концентрация ионов водорода, если величина pH раствора уменьшается от 7 до 4?
4. Во сколько раз $[H^+]$ больше $[OH^-]$ в 0,1М растворе HCl?
5. Как изменится pH 10^{-4} М HCl при разбавлении в 10 000 раз?
6. Проводимость какого раствора выше: 0,1М NaCl или 0,1н Na_2SO_4 ?
7. Вычислить pH децимолярного раствора хлороводородной кислоты, если кажущая степень ее диссоциации равна 90%.
8. Рассчитать активности ионов K^+ и CO_3^{2-} в 0,01М K_2CO_3 .

¹ УИБ готовится последовательной пропиткой бумаги растворами нескольких индикаторов, различающихся и окраской, и интервалами переходов окраски, так что охватываются все значения pH от 1 до 12 (но точность определения величины pH с помощью УИБ не превышает 0,5).

9. Во сколько раз уменьшится активность ионов в 0,001M NaCl, если к 1 л этого раствора прибавить 0,01 моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$?

10. Рассчитать и сравнить количество частиц растворенного вещества в 1 л 0,1н Na_2SO_3 и в 1 л 0,1M H_2SO_3 .

11. Определить концентрацию ионов водорода и степень диссоциации уксусной кислоты в 0,2M ее растворе.

12. Как изменится степень диссоциации 0,1M раствора CH_3COOH при разбавлении водой в 2 раза?

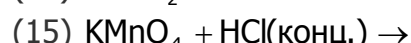
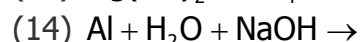
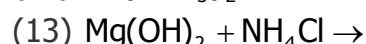
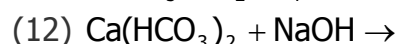
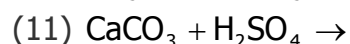
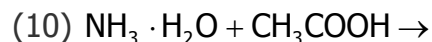
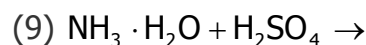
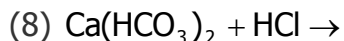
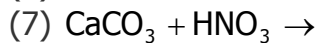
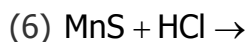
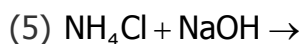
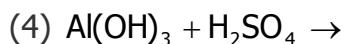
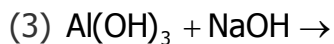
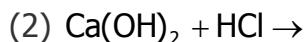
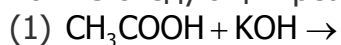
13. Можно ли раствор HCN сделать нейтральным, добавляя соль этой кислоты?

14. Буферные растворы. Их типы, механизм действия и емкость.

15. Как измениться pH среды при добавлении к 1 л 0,1M ацетатного буферного раствора а) 0,2 моль NaOH? б) 0,02 моль NaOH?

16. Характеристика кислотно-основных индикаторов. Принцип их действия.

17. Каждому студенту написать в молекулярном и ионном виде уравнение одной из следующих реакций:



Методика решения задач

Алгоритм решения, например, задачи: «Определить pH и степень диссоциации уксусной кислоты в растворе 0,2M по CH_3COOH и 0,1M по CH_3COONa »:

1. Написать **уравнения процессов**, протекающих при образовании данного раствора, в нашем примере это:



2. Выбрать **расчетные формулы** для определения искомых величин. Для нашего примера:

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ и $\alpha = [\text{H}^+] / C$ (ибо концентрация **диссоциированных** молекул уксусной кислоты по уравнению (4) равна $[\text{H}^+]$).

3. Обозначить через X концентрацию частиц, которую нужно определить для решения задачи: $[\text{H}^+] = X$ моль/л.

4. Установить, равновесие какой реакции определяет концентрацию данных ионов, и использовать **выражение константы равновесия** этой реакции для расчета их концентрации. В нашей задаче H^+ образуются при **диссоциации** CH_3COOH ¹, поэтому находим $[\text{H}^+]$ из выражения константы равновесия этого процесса:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}. \quad (5)$$

¹ Диссоциацией молекул воды пренебрегаем.

5. **Определить величины**, входящие в полученное выражение константы, или взяв их значения из справочника, или исходя из условия задачи, или выразив значения величин через X .

В нашем случае $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (по справочным данным). Концентрация молекул CH_3COOH равна исходной ее концентрации (0,2 моль/л) за вычетом того количества кислоты, которое диссоциировано на ионы $[\text{H}^+]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$. Поскольку $[\text{H}^+]$ обозначили за X моль/л, то, очевидно, количество **диссоциированных** молекул уксусной кислоты тоже будет равно X моль/л (по уравнению (4)). Значит:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - X = (0,2 - X) \text{ моль/л.}$$

Концентрация ацетат-ионов **складывается** из $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, образующейся при диссоциации уксусной кислоты, то есть X моль/л (уравнение (4)) и из концентрации ацетат-ионов, полученных при диссоциации ацетата натрия (уравнение (3)). А поскольку последний является **сильным** электролитом ($\alpha = 1$), то при диссоциации 0,1 моль этой соли образуется 0,1 моль CH_3COO^- . Итак, суммарно¹:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = (0,1 + X) \text{ моль/л.}$$

6. Подставить найденные значения и обозначения в выражение константы и найти X . Для нашей задачи из формулы (5) получим:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = (0,1 + X) \cdot X / (0,2 - X).$$

Значениями X в качестве слагаемых пренебрегаем², как величинами, **небольшими** по сравнению с числами 0,1 и 0,2, и получаем:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = 0,1X / 0,2, \text{ откуда } X = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л} = [\text{H}^+].$$

7. Найденные значения и обозначения подставляем в формулы расчета искомых величин: $\text{pH} = -\lg 3,6 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,56 = 4,44$,

$$\alpha = [\text{H}^+] / C = 3,6 \cdot 10^{-5} / 0,2 = 1,8 \cdot 10^{-4} = 0,018\%.$$

Используя указанную методику, можно решать задачи и для других равновесных состояний, в частности, для системы «осадок-раствор». Например, пусть требуется определить pH раствора над осадком $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и растворимость последнего.

1. В данной системе имеет место равновесие:



2. Поскольку при растворении осадка образуются ионы OH^- , то pH находим по формуле: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg[\text{OH}^-]$.

Растворимость же осадка (s), т.е. число его молей в 1 л насыщенного раствора (в соответствии с уравнением (6)) будет равно $[\text{Zn}^{2+}]$.

3. Обозначим $[\text{Zn}^{2+}] = X$ моль/л, тогда, судя по уравнению (6):

$$[\text{OH}^-] = 2X \text{ моль/л.}^3$$

4. Не только ионы Zn^{2+} , но и OH^- образуются (в основном) при растворении осадка, значит, находим их концентрацию из выражения ПР:

$$\text{ПР} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (7).$$

5. Значение ПР берем из справочника.

6. Подставляем ПР и принятые обозначения в выражение (7):

$$7,1 \cdot 10^{-18} = X \cdot (2X)^2 = 4X^3, \text{ откуда: } X = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ (моль / л)} = s(\text{Zn}(\text{OH})_2),$$

¹ В этой задаче не учитывается процесс **гидролиза** (см. ниже) ацетат-ионов.

² Если после решения задачи окажется, что значение X сопоставимо с другим слагаемым, то нужно решить задачу, не пренебрегая X как слагаемым.

³ Концентрацией OH^- -ионов, образующихся при диссоциации воды, пренебрегаем.

$$а \quad [\text{OH}^-] = 2 \cdot 7,3 \cdot 10^{-7} = 1,46 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad \text{pH} = 14 + \lg 1,46 \cdot 10^{-6} = 8,17.$$

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

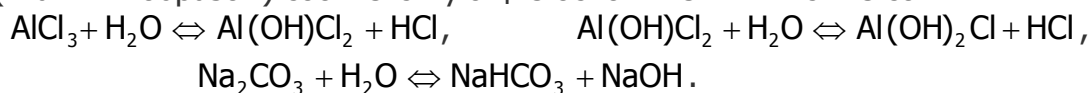
Гидролиз, т.е. обменное взаимодействие ионов соли с молекулами воды, протекает в заметной степени, если его продуктом является хотя бы одно **слабо-диссоциирующее** вещество: кислота или основание (механизм гидролиза данных процессов – см. [8]). Если оба образующихся электролита (и кислота, и основание) слабые, то гидролиз идет гораздо глубже. Это видно, в частности, по расчетной формуле константы гидролиза для данного случая:

$$K_r = \frac{K_b}{K_{\text{к-ты}} \cdot K_{\text{осн.}}},$$

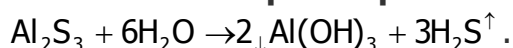
где $K_{\text{к-ты}}$ и $K_{\text{осн.}}$ – константы диссоциации слабых кислот и оснований, являющихся продуктами гидролиза¹. Очевидно, чем меньше значения $K_{\text{к-ты}}$ и $K_{\text{осн.}}$, тем больше величина K_r , и значит, в большей степени идет гидролиз.

Степень гидролиза (α_r) равна отношению количества соли, находящейся в растворе в гидролизованном состоянии, к общему ее количеству. Если при гидролизе происходит изменение pH среды (чаще это так), то на величину α_r влияет добавление кислоты или щелочи в соответствии с принципом Ле Шателье. Снижение же концентрации раствора, как правило, усиливает гидролиз, если он идет только по катиону или только по аниону [8].

Если гидролиз соли, образованной **многозарядным** катионом или анионом, протекает обратимо, то первая ступень гидролиза идет в значительно большей степени, чем вторая (и тем более чем третья [8]). Поэтому продуктами гидролиза являются (главным образом) соответствующие основные или кислые соли:



Способствует более полному протеканию гидролиза выведение продуктов из сферы реакции в виде осадка или газа или, тем более, если в виде и того, и другого. В последнем случае гидролиз может протекать **необратимо**, если образующийся осадок обеспечивает меньшую активность ионов, чем исходный. И тогда процесс отражают **суммарным** уравнением [8], например, Al_2S_3 не существует в водных растворах, т.к. подвергается необратимому гидролизу (практически идет переосаждение с образованием **менее растворимого** вещества – см. выше):



То же наблюдается при гидролизе солей: $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, Cr_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$, в решетке которых связи менее прочны, чем в соответствующих гидроксидах. Напротив, сульфид висмута(III) гидролизу не подвергается, т.к. равновесная активность ионов Bi^{3+} в растворе над осадком Bi_2S_3 значительно меньше, чем над фазой Bi(OH)_3 .

Иногда гидролиз идет практически необратимо до промежуточного продукта, если он достаточно малорастворим. Например, в случае BiCl_3 или SbCl_3 имеем:



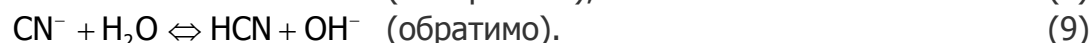
¹ Если гидролиз идет только по катиону (или только по аниону), то в знаменатель подставляем лишь K_d того **слабого** электролита (кислоты или основания), который **образуется** при гидролизе [8].

затем: $M(OH)_2Cl \rightarrow \downarrow MOCl + H_2O$, т.е. продукт второй ступени гидролиза образует осадок, и третья ступень практически не идет.

При повышении температуры, если гидролиз является эндопроцессом, то он протекает глубже (в соответствии с принципом Ле Шателье). Например, степень гидролиза $CrCl_3$ при $20^\circ C$ не превышает 5%, а при $80^\circ C$ составляет более 30%.

Рассмотрим на конкретном примере, как рассчитать значение α_r и pH раствора соли слабой кислоты, т.е. гидролизующейся по аниону, например, 0,1М KCN. Расчет проведем по методике решения задач, изложенной выше:

1. При растворении KCN в воде протекают следующие процессы:



2. При гидролизе (уравнение (9)) создается щелочная среда, поэтому pH рассчитываем по формуле: $pH = 14 + \lg[OH^-]$.

Количество соли, находящейся в растворе в гидролизованном состоянии, в соответствии с уравнением (9) равно количеству образовавшихся гидроксид-ионов, поэтому:

$$\alpha_r = \frac{[OH^-]}{C_{\text{соли}}} = \frac{[OH^-]}{0,1}.$$

3. Для решения задачи обозначим $[OH^-]$ через X моль/л.

4. Ионы OH^- получаются (в основном) в результате гидролиза (9), значит, их концентрацию нужно находить из выражения K_r (причем концентрация воды, как постоянная, входит в значение K_r [8]):

$$K_r = \frac{[HCN] \cdot [OH^-]}{[CN^-]}. \quad (10)$$

5. Поскольку молекулы HCN образуются при гидролизе KCN практически в том же количестве, что и OH^- -ионы, то имеем: $[HCN] = [OH^-] = X$ моль/л. Концентрация CN^- определяется диссоциацией соли по уравнению (8), и т.к. диссоциация идет практически нацело, то $[CN^-] = 0,1$ моль/л.

Однако из-за гидролиза часть этих ионов присутствует в растворе в виде молекул HCN. Причем для образования X моль/л HCN затрачивается X моль/л CN^- в соответствии с уравнением (9). Следовательно, равновесная концентрация CN^- будет равна $(0,1 - X)$ моль/л.

Значение K_r определяем по формуле: $K_r = K_b / K_{HCN} = 10^{-14} / 7,9 \cdot 10^{-10} = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

6. Подставим найденные значения и обозначения в выражение (10): $1,3 \cdot 10^{-5} = X \cdot X / (0,1 - X) \approx X^2 / 0,1^1$. Откуда:

$$X = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-6}} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л} = [OH^-].$$

Значит: $pH = 14 + \lg 1,14 \cdot 10^{-3} = 14 - 3 + 0,6 = 11,6$; $\alpha_r = 1,14 \cdot 10^{-3} / 0,1 = 1,14\%$.

Аналогично проводят расчеты для раствора соли слабого основания, например, NH_4Cl (причем величину K_r рассчитывают по формуле: $K_r = K_b / K_{\text{осн.}}$).

¹ Напоминаем: если после решения окажется, что значение X сопоставимо с другим слагаемым, то решаем задачу заново, не пренебрегая величиной X как слагаемым.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Гидролиз солей»

1. Влияние природы ионов соли на степень гидролиза

а) Обратимый гидролиз. Определить с помощью универсальной индикаторной бумаги pH растворов одинаковой молярной концентрации солей: NaCl, AlCl₃, CH₃COONa, Na₂CO₃, Na₂SO₃, CH₃COONH₄, (NH₄)₂CO₃. Расположить соли в ряд увеличения pH их растворов, объяснить относительное положение в этом ряду солей с одноименными ионами и сделать общий вывод.

б) Практически необратимый гидролиз. В две пробирки налить, соответственно, по 1 мл 1М растворов солей алюминия и железа(II) и добавить равные объемы 1М карбоната натрия. Что происходит? Чем объясняется различный состав продуктов гидролиза? Как доказать это различие? Какая соль гидролизуеться необратимо?

2. Смещение равновесия гидролиза

а) Влияние концентрации раствора. К четырем каплям хлорида сурьмы(III) добавить 2 мл дистиллированной воды. Что наблюдается? Написать уравнения гидролиза исследуемой соли по двум ступеням и выражение K_r для суммарного процесса. Добавление каких ионов может сместить равновесие гидролиза в обратную сторону? Как можно снова усилить гидролиз? Ответы проверьте на практике.

б) Влияние температуры. В одной пробирке к раствору ацетата натрия добавить 2 капли фенолфталеина (отметить цвет раствора), а во вторую налить 0,1М хлорид железа(III) и отметить его окраску. Затем обе пробирки нагреть на водяной бане в течение 10 мин. Что наблюдается и почему?

3. **Определение α_r и K_r солей** (1 опыт на группу). Включить pH-метр в сеть и через 10 минут проверить его по буферам 1,68 и 9,18. Провести по 2 измерения pH деци-, санти-, и миллимолярных растворов карбоната и ацетата натрия. Рассчитать α_r и K_r для каждого раствора по усредненным данным опыта (практические значения), а также рассчитать pH, α_r , K_r , используя справочные данные (теоретические значения) и представить результаты в виде таблицы:

Соль	Концентрация	Практические значения			Теоретические значения		
		pH	α_r	K_r	pH	α_r	K_r
Na ₂ CO ₃	0,1						
	0,01						
	0,001						
CH ₃ COONa	0,1						
	0,01						
	0,001						

Объяснить возможные расхождения. Влияет ли разбавление на α_r и K_r ? Какая формула связывает α_r и концентрацию соли.

Вопросы к семинару

1. Написать выражения констант гидролиза и рассчитать K_r солей: NH₄Cl, Ca(CH₃COO)₂, (NH₄)₂SO₃. Какая из них гидролизуеться сильнее, а какая гидролизуеться слабее всех?

2. Одинакова ли величина α_r цианида калия при концентрациях 1,0 и 0,001 моль/л? (Показать расчетом.) Как усилить или ослабить гидролиз?

3. Почему растворы сульфата цинка и дихромата калия имеют слабокислую среду? Меняются ли значение pH при добавлении к ним хлорида бария? Почему?

4. Каждому студенту написать уравнения гидролиза одной из следующих солей в ионном и молекулярном виде (куда сместится равновесие гидролиза при добавлении к раствору соли следующих веществ: HCl? NaOH? NaAlO₂? NH₄Cl? NaCl?):

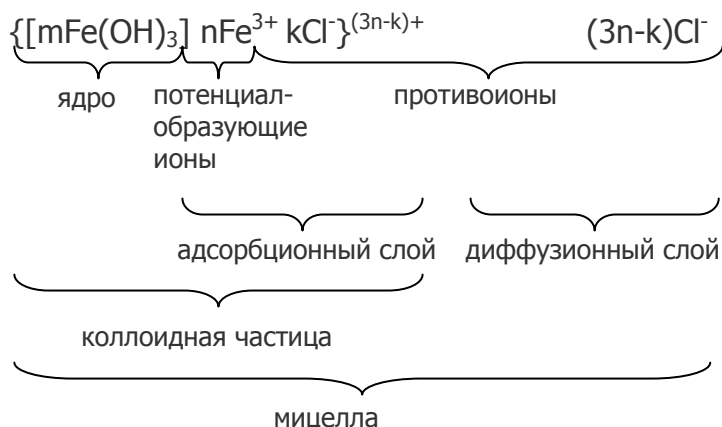
- | | | |
|---|--|---|
| (1) (NH ₄) ₂ CO ₃ , | (7) NH ₄ Cl, | (13) Rb ₂ S, |
| (2) Na ₃ PO ₄ , | (8) CH ₃ COONH ₄ , | (14) CaSO ₄ , |
| (3) Al ₂ S ₃ , | (9) KNO ₃ | (15) KAl (SO ₄) ₂ · 12H ₂ O , |
| (4) K ₂ S | (10) KCN, | (16) NaAlO ₂ . |
| (5) Cr ₂ (CO ₃) ₃ , | (11) CuSO ₄ , | |
| (6) NaF, | (12) Ba(NO ₃) ₂ , | |

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоидные растворы (золи) по размеру своих частиц (т.н. мицелл) занимают промежуточное положение между **истинными растворами** и **суспензиями**. В первых – растворенное вещество находится в виде ионов или молекул (размеры этих частиц обычно не более 1 нм). А в суспензиях (твердое в жидком), а также в эмульсиях (жидкое в жидком) размер частиц растворенного вещества более 100 нм.

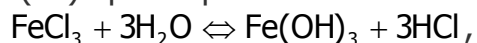
Золи, как и истинные растворы, проходят через бумажный фильтр и кинетически устойчивы (т.е. не разрушаются под действием силы тяжести), однако золи рассеивают свет (эффект Тиндаля). Согласно современным представлениям коллоидные растворы являются микрогетерогенными системами, т.е. двухфазными, но со столь малым размером частиц растворенной фазы, называемых **мицеллами**, что они не видны человеческим глазом.

Строение мицеллы, например, золя гидроксида железа(III) схематически можно представить в следующем виде:



Основу мицеллы составляет микроскопический кусочек вещества (образующего коллоидный раствор), который называется ядром и в данном примере условно обозначен $[m\text{Fe}(\text{OH})_3]$. Благодаря наличию свободных валентностей на поверхности ядра, оно **адсорбирует** (т.е. поглощает своей поверхностью) ионы из раствора, причем преимущественно те, которые близки по природе составу ядра.

Например, если золь гидроксида железа(III) получается гидролизом хлорида железа(III) при нагревании его **сильноразбавленного** раствора по реакции:



то в растворе находятся частицы Fe^{3+} , H_3O^+ и Cl^- . Однако на поверхности ядра адсорбируются преимущественно ионы Fe^{3+} , т.к. именно они образуют наиболее прочные связи с кислородом поверхностных OH-групп. Сорбируемые ядром **ионы** сообща-

ют частице **заряд** (в нашем примере – положительный), поэтому они называются **потенциалобразующими**.

Заряженная частица притягивает из раствора в свой **поверхностный** слой ионы противоположного знака (противоионы), в нашем примере – анионы хлора.

В поверхностном слое различают **адсорбционный** слой (слой Гельмгольца) и **диффузионный** (слой Гуи). Адсорбционный прочно связан с ядром и перемещается вместе с ним, составляя **коллоидную частицу**. Ее заряд (ξ -потенциал) определяется алгебраической суммой зарядов потенциалобразующих ионов и противоионов адсорбционного слоя. В нашем случае частица золя имеет заряд равный $+(3n - k)$.

Диффузионный слой (он формируется в результате диффузии противоионов в фазу растворителя) имеет меньшую концентрацию ионов, чем адсорбционный, и более подвижен относительно ядра мицеллы (т.е. от адсорбционного слоя его отделяет т.н. линия скольжения). Коллоидная частица и диффузионный слой вместе образуют электронейтральную систему – мицеллу. Отметим условность приведенной схемы, поскольку в ней не отражен, в частности, тот факт, что адсорбционные и диффузионные слои содержат ионы и молекулы растворителя. Устойчивость коллоидных растворов объясняется тем, что их частицы имеют **одинаковые** по знаку заряды. Это обуславливает их взаимное отталкивание. Сближению коллоидных частиц препятствуют также сольватные оболочки их ионов, находящихся в поверхностном слое.

Под действием электронапряжения, благодаря наличию ξ -потенциала, наблюдаются электрофорез и электроосмос. **Электрофорез** – это перемещение коллоидных частиц к электроду противоположного им знака (например, золи гидроксида железа(JJJ) идут к катоду) и **электроосмос** – это перемещение (относительно коллоидных частиц) жидкости, которая оказывается заряженной из-за наличия диффузионного слоя мицелл, к электроду противоположного знака (в нашем примере – к аноду).

Коагуляция коллоидных растворов. Коагуляция – это укрупнения коллоидных частиц из-за их агрегации (соединения друг с другом) с последующим оседанием (т.н. **седиментацией**). Коагуляцию золя можно вызвать, например, нагреванием, центрифугированием, но чаще используют добавление электролитов.

При их добавлении противоионы диффузионного слоя переходят частично в адсорбционный, снижая заряд коллоидной частицы. Кроме того, добавляемый электролит, благодаря собственной сольватации, частично разрушает сольватные оболочки ионов на поверхности мицелл. В результате чего взаимное отталкивание коллоидных частиц снижается настолько, что происходит коагуляция.

Минимальная концентрация электролита, при которой наступает этот процесс, называется **порогом** коагуляции. Причем, чем выше заряд **иона-коагулянта** (т.е. имеющего заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы), тем ниже при прочих равных условиях порог коагуляции. (Однако следует отметить сильное коагулирующее действие **однозарядных** ионов **водорода**.)

Порог коагуляции зависит также от скорости добавления электролита, от интенсивности перемешивания раствора и, кроме того, может резко изменяться при **совместном** действии электролитов. Коагуляция наблюдается и при **смешивании** зелей, имеющих противоположные знаки зарядов коллоидных частиц. Такая взаимная коагуляция часто используется для определения знака ξ -потенциала.

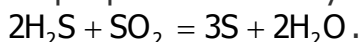
Иногда требуется **защита** коллоидных растворов от коагуляции, для этого используют т.н. защитные коллоиды, т.е. поверхностно-активные вещества (ПАВ). К ним относятся, например, крахмал и желатин. Действие ПАВ заключается в том, что,

адсорбируясь на поверхности мицелл, они снижают свободную энергию данной системы, тем самым стабилизируя поверхность раздела фаз.

Способы получения коллоидных растворов. Коллоидные растворы можно получать двумя противоположными путями: или **диспергированием** (раздроблением крупных частиц вещества на частицы размером менее 100нм); или **конденсацией** (агрегацией молекул или ионов в более крупные частицы).

Диспергирование проводят или механически (на специальных коллоидных мельницах), или электрическим распылением (при возникновении электродуги между электродами диспергируемого материала), или переводением в раствор коагулированной дисперсной фазы. Последний процесс называется **пептизацией** (он противоположен коагуляции). Пептизацию можно осуществлять с помощью ПАВ или диализом (т.е. отмыванием осадка от электролита, вызвавшего коагуляцию).

Конденсационные методы различают химические и физические. В основе химических лежат реакции, приводящие к получению малорастворимых веществ. Для получения коллоидного раствора эти реакции проводят или в присутствии вещества, стабилизирующего коллоидное состояние, или при сильном разбавлении реагентов. Например, взаимодействием разбавленных растворов AgNO_3 и NaCl синтезируют золь хлорида серебра. Можно получить коллоидную серу, проводя в воде реакцию:



Золи гидроксидов многозарядных ионов получают гидролизом (см. выше).

Физические методы основаны, например, на конденсации вещества из газообразного состояния. Можно также использовать метод замены растворителя. При этом истинный раствор вещества в одной жидкости медленно добавляют к другой, в которой хорошо растворяется первый растворитель, но малорастворимо вещество. Поэтому оно выделяется в виде золя (опыт 2 в лабораторной работе).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«Коллоидные растворы»

1. Получение эмульсии масла в воде. Налить в пробирку 1 мл воды, добавить 8 капель растительного масла, закрыть пробкой и сильно встряхнуть. Устойчива ли образовавшаяся эмульсия двух жидкостей? Добавить в пробирку 8 капель 1%-го раствора мыла и опять сильно встряхнуть ее. Объяснить наблюдение. Какую функцию выполняет мыло в данном опыте?

2. Получение золя серы. К 0,5 г серы (в пробирке) прилить 1 мл этилового спирта. Энергично взбалтывать содержимое пробирки в течение 15 минут (при этом образуется насыщенный раствор серы в спирте). Часть приготовленного раствора с помощью пипетки осторожно по каплям при перемешивании добавить к 5 мл воды. Каков внешний эффект? Отобрать по 0,5 мл полученного золя в две пробирки, затем в одну прилить 0,5 мл воды, в другую – 0,5 мл раствора хлорида бария и обе пробирки нагреть на водяной бане. Что происходит? Почему?

3. Получение и исследование золя гидроксида железа(III).

а). Синтез. В конической колбе нагреть до кипения 40 мл воды и добавить к ней по каплям при постоянном перемешивании 4 мл 1%-го хлорида железа(III). Полученный раствор прокипятить в течение 8–12 мин. Что наблюдается? Почему? Написать уравнение реакции и изобразить схему мицеллы гидроксида железа. Золь сохранить для опытов «б» и «в».

б). Определение знака заряда коллоидной частицы методом капиллярного анализа. Метод основан на том, что поверхность фильтровальной бумаги при погружении в воду заряжается отрицательно, поэтому при движении воды вверх по по-

лоске бумаги (под действием капиллярных сил) отрицательно заряженные коллоидные частицы будут перемещаться вверх вместе с водой, а положительно заряженные свяжутся бумагой и выше подниматься не будут.

В стакан на 100 мл налить 20 мл приготовленного золя гидроксида железа(III), добавить краситель (лакмус, конго красный или метиленовый синий) и опустить в раствор край полоски фильтровальной бумаги. Через час сравнить высоту подъема по бумаге воды (с красителем) и гидроксида железа(III). Сделать вывод?

в). Коагуляция золя гидроксида железа(III). Налить в 6 пробирок по 2 мл золя, полученного в опыте «а», и добавить в каждую пробирку по 2 мл 0,1н растворов соответственно NaCl , BaCl_2 , AlCl_3 , Na_2SO_4 и NaH_2PO_4 . Что наблюдается? Как зависят коагулирующие свойства электролита от знака и величины заряда его ионов? (Как вызвать пептизацию осадка?). Повторить опыт коагуляции дигидрофосфатом натрия, но предварительно добавить в коллоидный раствор гидроксида железа(III) 5 капель 0,5%-го раствора желатина. Объяснить наблюдение.

Вопросы к семинару

1. Классификация растворов по степени дисперсности растворенного вещества. Гидрофильная и гидрофобная коллоидная система. Чем отличаются золи от истинных растворов и от суспензий?

2. Строение коллоидной частицы. Что называется мицеллой?

3. Написать схемы строения мицелл: а) кремниевой кислоты, полученной гидролизом соли щелочного металла; б) хлорида серебра, синтезированного взаимодействием раствора нитрата серебра с избытком хлорида натрия; в) сульфида кадмия, полученного действием на раствор сульфата кадмия избытком сероводорода.

4. Адсорбционная способность коллоидных растворов.

5. Коагуляция коллоидного раствора? Каковы ее причины? Почему нагревание способствует разрушению зольей?

6. Способы получения коллоидных растворов. Процесс пептизации. Что такое ПАВ, как они действуют? Как предупредить образование коллоидных растворов при осаждении и промывании осадков? Электрофорез, электроосмос, диализ? Почему при длительном диализе происходит разрушение золя?

7. Коагулирующая способность электролита? Какой из электролитов: MgSO_4 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, имеет больший порог коагуляции? для какого золя?

8. Пороги коагуляции для золя равны (в моль/л): $\text{C}(\text{NaNO}_3) = 300$, $\text{C}(\text{MgCl}_2) = 25$, $\text{C}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 295$, $\text{C}(\text{AlCl}_3) = 0,5$. Какой заряд имеют частицы золя?

9. В каких случаях при добавлении электролита происходит коагуляция, а в каких – пептизация? Экспериментальное определение знака заряда коллоидной частицы. Что такое взаимная коагуляция?

РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ

Процессы, идущие с изменением ст.ок. элементов, называются окислительно-восстановительными реакциями (ОВР) или редокс-процессами [8]. Причем вещество, отдающее электроны, является восстановителем, а принимающее их – окислителем.

Типичные окислители:

а) простые вещества, атомы которых имеют **высокую** ЭО (F_2 , O_2 , Cl_2 и др.);

б) сложные соединения, содержащие катионы металлов в сравнительно **высоких неустойчивых** ст.ок. (Fe^{3+} , Ti^{3+} и др.);

в) вещества, в которые входят сложные анионы с центральным атомом в **высокой неустойчивой** ст.ок. ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- и т.п.);

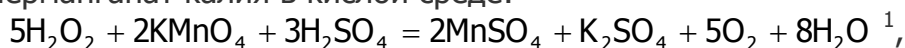
г) **пероксидные** соединения: пероксид водорода (H_2O_2), мононадсерная (H_2SO_5) и двунадсерная ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) кислоты, их соли и т.п.

Типичные восстановители:

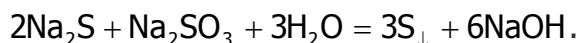
а) простые вещества, атомы которых характеризуются **низкой** ЭО (щелочные металлы (ЩМ), щелочноземельные металлы (ЩЗМ), алюминий, цинк).

б) сложные соединения, содержащие элементы в **низких неустойчивых** ст.ок. (например, катионы: Sn^{2+} , V^{2+} и т.п. или анионы: I^- , S^{2-} и др.); а также в **неустойчивой промежуточной** ст.ок. (SO_3^{2-} , NO_2^-). При **повышенных** температурах проявляют восстановительные свойства также H_2 , CO , уголь (кокс).

Отметим, что деление веществ на окислители и восстановители относительно, поскольку в зависимости от условий большинство их проявляют и окислительные, и восстановительные свойства. Чаще это наблюдается в случае соединений, содержащих элементы в промежуточной ст.ок. Так, типичный окислитель H_2O_2 восстанавливает перманганат калия в кислой среде:



а типичный восстановитель Na_2SO_3 окисляет сульфиды ЩМ:

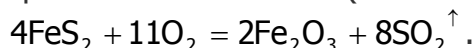


Кроме того, восстановители, включающие атомы в низшей ст.ок., могут быть окислителями за счет другого элемента. Например, типичный восстановитель аммиак может (в жидком состоянии) окислять щелочные металлы благодаря наличию H^+ :



Аналогично, типичные окислители за счет одного Э могут благодаря другому элементу проявлять восстановительные свойства. Так, при термическом разложении KMnO_4 атомы кислорода O^{2-} (восстановитель) окисляются марганцем (VII), переходя в O_2 .

Иногда атомы двух (или более) элементов в соединении одновременно выступают в роли восстановителя (или окислителя), например:



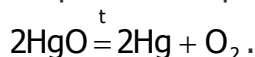
Здесь восстановители: $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$ и $\text{S}_2^{2-} = 2\text{S}^{+4} + 12e$,

а окислитель: $\text{O}_2 + 4e = 2\text{O}^{2-}$.

ОВП. Редокс-способности веществ характеризуются окислительно-восстановительными потенциалами (ОВП) [8], строго они обозначаются как E_{298}^0 , но в дальнейшем тексте просто как E^0 . Их стандартные значения приведены в справочниках. Чем больше алгебраическая величина E^0 , тем сильнее окислительные свойства соединений, а чем она меньше, тем выше их восстановительные свойства.

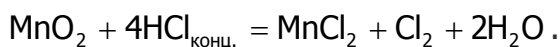
В соответствии со значением E^0 построен ряд напряжений.

Типы редокс-реакций. ОВР подразделяются на межмолекулярные и внутримолекулярные. К **внутримолекулярным** процессам (в случае веществ немолькулярной структуры они называются внутрифазными) относятся те, при осуществлении которых происходит изменение ст.ок. разных атомов в одном и том же соединении. Чаще это реакции термического разложения:

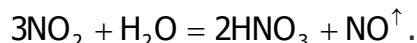
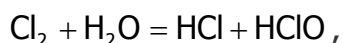


¹ В нейтральной среде MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 , а в щелочной – до MnO_4^{2-} [9].

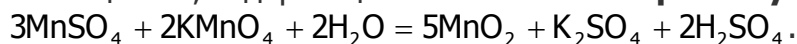
Большинство ОВР относятся к **межмолекулярным**; тем более что внутримолекулярные реакции идут обычно по сложному механизму, включающему и межмолекулярные процессы. Существует разновидность ОВР, в которых окислитель или восстановитель выполняет дополнительную функцию, например, создает среду:



К особому виду относятся реакции **дисмутации**. Они возможны в тех случаях, когда переход атома элемента в состояние с большей ст.ок. требует **меньше** энергии, чем ее выделяется при образовании меньшей ст.ок. этого же Э, поэтому идет одновременно повышение и понижение ст.ок. одного и того же элемента:



Процессы обратные дисмутации – это реакции **конмутации**, когда в роли и окислителя, и восстановителя выступает один и тот же Э, но в **разных** ст.ок., а продуктом является вещество, содержащее этот элемент в **промежуточной** ст.ок.:

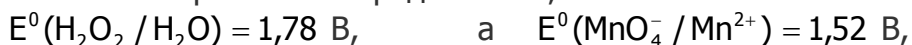


Составление уравнений ОВР. Составление уравнения дает возможность определить количественные соотношения реагирующих веществ, а в ряде случаев указывает также на условия проведения процесса. Для составления уравнений редокс-реакций используют или метод электронного баланса (МЭБ), или метод электронно-ионного баланса (МЭИБ), т.е. метод полуреакций.

МЭБ более универсален, т.к. позволяет устанавливать стехиометрические отношения соединений в ОВР для любых гомо- и гетерогенных систем. Однако при подборе коэффициентов уравнений реакций, протекающих в **водных** растворах, предпочтительнее метод полуреакций. Во-первых, МЭИБ позволяет опустить операции определения ст.ок. элементов¹. Во-вторых, используя МЭИБ, оперируют ионами, **реально** существующими в водном растворе, в отличие от метода электронного баланса, который имеет дело с **гипотетическими** частицами типа Mn^{+7} , Cr^{+6} и т.п. В-третьих, как результат использования МЭИБ сразу получается сокращенное ионное уравнение ОВР.

При нахождении стехиометрических коэффициентов уравнения редокс-процесса с помощью МЭИБ нужно выполнить следующие операции:

1. Определить окислитель и восстановитель среди реагирующих веществ (по значениям E^0), а также продукты их взаимодействия (по полуреакциям окисления, приведенным в справочнике). Например, для реакции пероксида водорода с перманганатом калия в сернокислой среде нашли, что:



т.е. более сильным окислителем является пероксид водорода. Но MnO_4^- -ионы не могут выступать в данных условиях в роли восстановителя, в то время как пероксид, содержащий кислород в промежуточной степени окисления (-1), может окисляться до O_2 и при этом его потенциал: $E^0(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ В}$.

Итак, окислитель – KMnO_4 , восстановитель – H_2O_2 , а продукты ОВР: MnSO_4 и O_2 .

2. Получить уравнения полуреакций (в сокращенном ионном виде), исходя из схем окисления: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2$ и восстановления: $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$.²

¹ Ст.ок. иногда имеет дробное значение, что значительно затрудняет использование метода ЭБ.

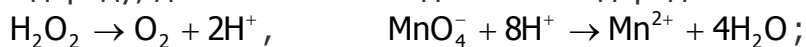
² Можно выписать готовые полуреакции, соответствующие указанной в задании среде, из справочника (приложение 5), поменяв местами левые и правые части уравнения в случае окислителя.

Для этого схемы уравнивают: а) по числу атомов элемента, меняющего ст.ок. (в нашем примере это не требуется).

б) по кислороду, добавляя его в составе молекул воды:



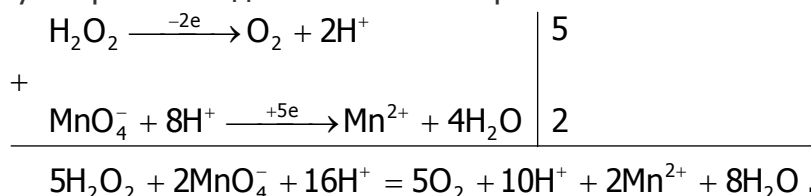
в) по водороду, добавляя его в виде ионов водорода:



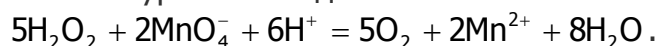
г) по суммарному заряду ионов, отнимая (или добавляя) нужное число электронов:



3. Уравнивать полуреакции между собой по числу отданных и принятых электронов и суммировать отдельно левые и правые части:

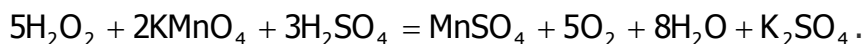


Сокращая, получим ионное уравнение данной ОВР:



Если **исходная** среда является не кислой, а **нейтральной** или **щелочной**, то к **обеим** частям полученного ионного уравнения нужно добавить OH^- -ионы в количестве, **эквивалентном** числу H^+ , и, заменив $(\text{H}^+ + \text{OH}^-)$ на H_2O , сократить молекулы воды.

4. Перейти к молекулярному виду уравнения, добавляя катионы и анионы, остающиеся в результате реакции без изменения, т.е. ионы-«наблюдатели» (в нашем примере: K^+ и SO_4^{2-}):



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОВР»

ПРИМЕЧАНИЕ: Все уравнения ОВР в данной работе получить методом ЭИБ с приведением схем уравнивания полуреакций.

1. **Окислительная активность пероксидных соединений.** Отобрать в пробирку 4 капли раствора соли хрома(III), 3 капли 1М серной кислоты и 2 капли нитрата серебра (в качестве катализатора), нагреть пробирку пламенем спиртовки, внести в раствор 3 кристаллика пероксодисульфата калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) и продолжить нагревание до изменения окраски. Объяснить результат. Написать графическую формулу пероксодисульфат-иона. Благодаря чему он проявляет редокс-свойства?

2. Соединения серы в ОВР.

а) Как восстановитель. К 3 каплям раствора дихромата калия добавить 4 капли 1М серной кислоты, 2 лопаточки сульфида натрия и тщательно перемешать. Отметить и объяснить внешний эффект.

б) Конмутация. Повторить опыт (а), заменив $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на Na_2SO_3 .

в) Дисмутация. Отобрать в две пробирки по 3–4 кристаллика сульфита натрия. Одну пробирку оставить в качестве контрольной, а вторую закрепить в штативе и нагревать в течение 5–6 мин. Дать ей остыть. Затем в обе пробирки добавить по 6 капель воды и после полного растворения солей по 3 капли сульфата меди(II). Объяснить наблюдение. Как изменилась ст.ок. серы(IV) при нагревании?

3. Олово(II) в ОВР.

а) Как восстановитель. Отобрать в пробирку по 3 капли растворов хлорида железа(III) и гексациано(III)-феррата калия (реактив на ионы железа(II)). Отметить окраску (присутствуют ли ионы железа(II) в растворе хлорида железа(III) в аналитически определяемых количествах?) и добавить 3 капли хлорида олова(II). Отметить наблюдаемый эффект и объяснить его.

б) Как окислитель. Внести в пробирку 6 капель хлорида олова(II) и кусочек цинка. Изменяется ли внешний вид цинка? Объяснить наблюдение.

4. **Влияние среды на протекание редокс-реакций.** В три пробирки отобрать по 6 капель перманганата калия, затем в одну добавить 8 капель 1М серной кислоты, во вторую – столько же воды, в третью – 1 гранулу сухой щелочи. Затем во все три пробирки всыпать по 2 лопаточки нитрита калия и перемешать до полного растворения соли. Отметить и объяснить внешние эффекты. Происходит ли выделение бурого газа в первой пробирке? Чем это объяснить?

Рассчитать мольную массу эквивалентов перманганата калия в каждом случае. В какой среде меньше расходуется KMnO_4 : в кислой, нейтральной или щелочной? Почему? Всегда ли среда влияет на величину ОВП?

Вопросы к семинару

1. Определение степени окисления. Чему равна возможная высшая ст.ок. каждого элемента? Есть ли исключения из общего правила?

2. В чем сущность редокс-процессов. В чем отличие их от обменных взаимодействий? Какие из следующих реакций относят к ОВР:

- а) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$, б) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2$,
 в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, г) $\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$,
 д) $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$? е) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{PbO}_2 + 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

3. Какие простые вещества обладают наиболее сильными окислительными свойствами? А восстановительными?

4. Назвать часто применяемые окислители и восстановители. Какие из следующих веществ: F_2 , Cl_2 , PbO_2 , NaNO_2 , Na_2SO_3 , Cs , KI , FeSO_4 , – могут быть лишь окислителями? только восстановителями? и тем, и другим?

5. Определить мольную массу эквивалентов KClO_4 , если это вещество в ходе реакции восстанавливается: а) до KCl , б) до Cl_2 .

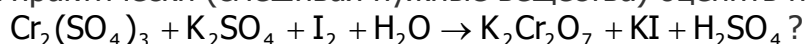
6. Написать левые части уравнений:

- а) $\quad \quad \quad = \text{MnSO}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
 б) $\quad \quad \quad = 14\text{MnO}_2 + 10\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$,
 в) $\quad \quad \quad = 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

7. Определите направление процесса при ст.у. в системах:

- а) KMnO_4 , K_2MnO_4 , KCl , Cl_2 ; б) Fe^{3+} , Fe^{2+} , NO_3^- , NO_2^- ;
 в) KMnO_4 , MnCl_2 , HCl , Cl_2 ; г) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , Cl^- , Cl_2 .

8. Как практически (смешивая нужные вещества) оценить направление ОВР:



9. С помощью МЭИБ составить каждому студенту ионные и молекулярные уравнения¹ двух из реакций (одну из левой колонки, другую из правой):

¹ Реакции записать правильно, т.е. на первом месте должен быть восстановитель, на втором – окислитель, а затем вещество, определяющее среду.

- (1) $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
- (2) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- (3) $\text{SO}_3^{2-} + \text{ClO}^- \rightarrow$
- (4) $\text{Br}^- + \text{ClO}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + \dots$
- (5) $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- (6) $\text{S} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- (7) $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- (8) $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- (9) $\text{NO}_2^- + \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- + \dots$
- (10) $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{MnO}_2 + \dots$
- (11) $\text{NaCrO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
- (12) $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
- (13) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow$
- (14) $\text{KNO}_3 \xrightarrow{t} \text{KNO}_2 + \dots$
- (15) $\text{AgNO}_3 \xrightarrow{t} \text{Ag} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \dots$
- (16) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t} \text{N}_2 + \dots$

- (1) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO}_3 + \dots$
- (2) $\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \dots$
- (3) $\text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \dots$
- (4) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- (5) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \dots$
- (6) $\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} \text{KClO}_4 + \dots$
- (7) $\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- (8) $\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \dots$
- (9) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- (10) $\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{MnO}_2 \rightarrow$
- (11) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- (12) $\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow$
- (13) $\text{S}^{2-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{S} + \dots$
- (14) $\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
- (15) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{N}_2 + \dots$
- (16) $\text{NH}_2\text{OH} + (\text{Zn} + \text{HCl}) \rightarrow \text{NH}_3 + \dots$

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия рассматривает процессы превращения химической энергии реакции в электрическую (например, в гальванических элементах) или процессы обратного превращения энергии (в электролизерах) [8]. И те, и другие устройства составлены из электродов.

Виды электродов. В зависимости от природы материала твердого тела, находящегося в контакте с раствором, различают следующие виды электродов:

1. Электроды 1-го рода. Они представляют собой металл М (или неметалл Х), опущенный в раствор его соли. Условно их изображают следующим образом:



Возникающий на электроде потенциал (Е) будет тем отрицательнее, чем активнее металл и чем меньше активность катионов этого металла в растворе. Последнее следует из формулы Нернста, по которой рассчитывают ОВП веществ в нестандартных условиях [8]. Например, формула Нернста для цинкового электрода:

$$E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^0 + (0,059 / 2) \lg a(\text{Zn}^{2+}).$$

В случае неметаллов, наоборот: чем больше активность анионов, тем отрицательнее потенциал. В частности, для серы:

$$E(\text{S} / \text{S}^{2-}) = E^0 + (0,059 / 2) \lg 1 / a(\text{S}^{2-}) = E^0 - (0,059 / 2) \lg a(\text{S}^{2-}).$$

2. Электроды 2-го рода. Они состоят из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения и погруженного в раствор соли, который содержит анион, являющийся общим с малорастворимым соединением. Это каломельный электрод ($\text{Hg}^0 / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$), хлорсеребряный ($\text{Ag}^0 / \text{AgCl} / \text{Cl}^-$) и т.п.. Потенциал таких электродов зависит от активности аниона, входящего в состав малорастворимого соединения. Например, в случае каломельного электрода:

$$E = E^0(\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}) + (0,059 / 2) \lg \text{PP}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) - 0,059 \lg a(\text{Cl}^-).$$

Электроды 2-го рода хорошо воспроизводимы и устойчивы по значению потенциала, и поэтому часто используются в качестве электродов **сравнения** в измерительных приборах, в частности, в рН-метрах.

3. Газовые электроды. Это пористые пластинки из благородных металлов, насыщенные газом и находящиеся в контакте с раствором, содержащим соответствующие (газу) ионы. Их потенциал определяется, с одной стороны, давлением, под которым в систему подается газ, а с другой – активностью ионов в растворе. Газовым является, например, водородный электрод [8].

4. Ионнообменные электроды. К ним относится, в частности, стеклянный электрод, потенциал которого определяется степенью **обмена** ионов стекла (например, ионов Na^+) на ионы раствора (в частности, на ионы водорода; в этом случае потенциал стеклянного электрода линейно зависит от рН раствора, поэтому данный электрод используется в качестве **измерительного** в рН-метрах).

Гальванические элементы (ГЭ). Они состоят из двух электродов, имеющих **разные** ОВП (схема одного из них приведена на рис. 10). Электродвижущая сила (э.д.с.), т.е. ΔE любого гальванического элемента рассчитывается по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}},$$

причем **катодом** служит электрод с более **положительным** ОВП

В случае **концентрационного** ГЭ электроды различаются только концентрацией (точнее **активностью**) потенциалопределяющих ионов в водной фазе. В таких ГЭ катодом является электрод с более **высокой** концентрацией электролита [8], [12].

Электрохимическая коррозия металла. Это разрушение М в результате электрохимического взаимодействия его с компонентами окружающей среды. Такую коррозию вызывают, главным образом, примеси, содержащиеся в М, или неоднородность его структуры. В этом случае при контакте металла с раствором **электролита** (например, с влагой, поглотившей компоненты окружающей среды) на поверхности М возникает множество микрогальванических элементов (МГЭ). Причем катодом чаще всего бывают примеси, а анодом, который растворяется, – частицы самого металла как более активного вещества.

На катоде в кислой среде может выделяться водород, а в нейтральной – восстанавливаться кислород, растворенный в электролите ($\text{O}_2 + 4e + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$), стимулируя окисление М («связыванием» его электронов).

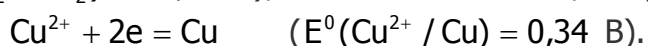
Процесс электрохимической коррозии тем более термодинамически обусловлен (т.е. ΔE тем выше), чем дальше в ряду напряжений отстоят друг от друга вещества, образовавшие МГЭ (на поверхности металла).

На практике часто защищают металлические (в частности, железные) изделия от коррозии (в том числе и от электрохимической), соединяя их с более активным М. Благодаря постепенному окислению этого металла (в образовавшемся ГЭ) обеспечивается электрохимическая защита самого изделия от коррозии.

Электродные процессы при электролизе. На характер электродных процессов большое влияние оказывает состав электролита. В частности, электролиз расплава и раствора одного и того же вещества часто протекает неодинаково из-за конкурирующего влияния частиц растворителя.

1). **Процессы на катоде.** При электролизе **расплава** соли на катоде выделяется металл, а в случае **раствора** катодный процесс может идти по-разному:

а) в **нейтральной** среде, если потенциал М более положителен, чем воды ($E^0(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2) = -0,41 \text{ В}$), выделяется металл, например, медь:

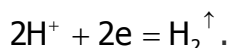


Если потенциал М более отрицателен, чем воды, как в случае натрия

($E^0(\text{Na}^+ / \text{Na}) = -2,71 \text{ В}$), то выделяется водород: $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2^{\uparrow} + 2\text{OH}^-$.

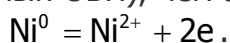
Если же потенциал металла близок к величине ($-0,41$) В (это М, расположенные в ряду напряжений между Мп и H_2), то в зависимости от концентрации раствора, его температуры и силы тока возможно как восстановление металла, так и выделение водорода; часто оба процесса идут совместно.

б) в **кислой** среде, из-за возрастания потенциала водородной пары, не только термодинамически более обусловлен процесс выделения водорода ($E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ В}$), но и механизм его восстановления становится другим:



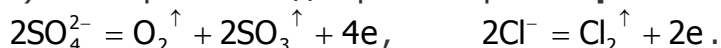
2). **Процессы на аноде.** Следует различать электролиз с инертным анодом (например, из графита или платины) и с растворимым анодом:

а) Анод растворяется, если его материал легче **окисляется** (т.е. имеет менее положительный ОБП), чем анионы раствора. Например, растворим анод из никеля:



Используя в качестве растворимого анода металл с примесями, можно его **очистить**. При этом чистый М выделяется на катоде, а примеси, освобождающиеся при растворении анода, остаются в растворе или оседают на дно ячейки.

б) на инертном аноде при электролизе **расплавов** разряжаются анионы **соли**:



При электролизе же **водных растворов** HF и кислородосодержащих кислот (в которых ц.а. имеет высшую ст.ок. [8]), а также их солей происходит окисление частиц **воды**, имеющих менее положительный потенциал [8]. Причем в щелочной среде разряжаются преимущественно гидроксильные ионы: $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$,

а в кислой и нейтральной – молекулы воды: $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2^{\uparrow} + 4\text{H}^+ + 4e$.

Напротив, **бескислородные** анионы (S^{2-} , I^- и др.) обычно имеют потенциал окисления менее положительный, чем у воды, и поэтому окисляются на аноде не только при электролизе в расплаве, но и в водном растворе.

Перенапряжение. Характер продуктов электролиза часто определяется таким явлением, как перенапряжение. Это **дополнительное** напряжение по сравнению с расчетным, которое нужно приложить к электродам для окисления или восстановления данных частиц.

Перенапряжение **на катоде** наблюдается, в частности, при электролитическом выделении водорода, причем его величина сильно зависит от **материала** катода и убывает в ряду: $\text{Hg} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pt}$. Поэтому на ртутном катоде при электролизе раствора NaCl выделяется Na^0 , а не H_2 . По этой же причине растворение цинка в кислоте ускоряется, если привести его в контакт с металлической медью, на которой именно из-за меньшего перенапряжения и выделяется водород. Приведение же цинка в контакт со свинцом не влияет на скорость растворения Zn в кислоте, а водород при этом восстанавливается, как и до контакта, на цинке.

Перенапряжение на платиновом **аноде** делает потенциал разряда молекул **воды** (с выделением O_2) более положительным, чем нужно для окисления даже **хлоридов** (до Cl_2), хотя их E^0 без учета перенапряжения 0,82В и 1,36В соответственно.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Электрохимия»

ПРИМЕЧАНИЕ. При оформлении отчета привести уравнения всех полуреакций, протекающих на электродах в проведенных опытах.

1. Ряд напряжений. Перенапряжение

а). Коррозия оцинкованного и луженого железа. Две пробирки наполнить на 1/2 их объема водой и добавить по 2 капли 1М серной кислоты и гексацианоферрата(III) калия (зачем?). Две железные проволоки очистить наждачной бумагой, затем одной обмотать кусочек очищенного цинка, а другой – очищенного олова и опустить их в приготовленные растворы. Как объяснить различие в их окраске, проявляющееся через несколько минут? Относятся ли наблюдаемые явления к электрохимической коррозии? Записать схему возникающего ГЭ. Что эффективнее для защиты Fe от коррозии: цинкование или лужение (покрытие оловом)?

б). Перенапряжение выделения водорода. Внести в 2 пробирки по 6 капель 1М серной кислоты и по грануле цинка. Что наблюдается? Коснуться кусочка цинка в одной из пробирок медной проволокой. Изменилась ли скорость образования газа? На каком из металлов он выделяется? Отнять проволоку и вновь отметить наблюдаемый эффект. Добавить в одну пробирку с гранулой цинка 2 капли сульфата меди(II), а в другую – соли свинца(II). Изменилась ли скорость процесса? Почему?

Соответствуют ли результаты опытов «а» и «б» ряду напряжений металлов?

2. Составление гальванических элементов.

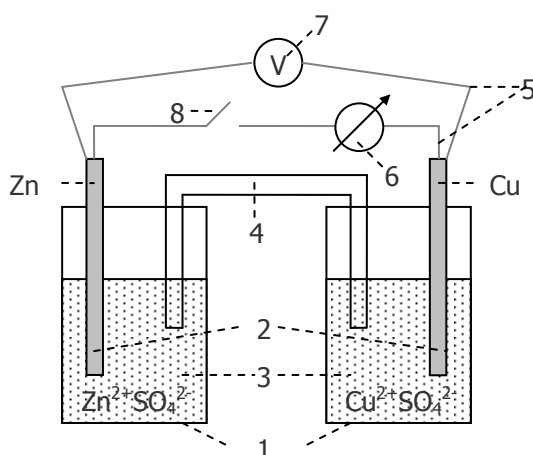


Рис. 10. Схема медно-цинкового гальванического элемента

а) Медно-цинковый ГЭ. Собрать установку (рис. 10), используя стаканы на 50 мл (1), металлические пластинки цинка и меди (2), 1М растворы солей этих металлов (3), а в качестве электролитического мостика – стеклянную П-образную трубку (4), заполненную насыщенным раствором хлорида калия в смеси с агар-агаром. Внешнюю часть электроцепи составить из звонковых проводов (5), нуль-гальванометра (6), вольтметра (7) и ключа (8).

Отметить и объяснить показания вольтметра при **разомкнутой** внешней цепи, а затем при замкнутой в **первый** момент работы ГЭ и в установившемся режиме.

Рассчитать значения э.д.с. медно-цинкового элемента по величине стандартных ОВР и сравнить с опытными данными. В чем причина возможных расхождений? Изобразить двойной электрический слой на границе раздела «металл - раствор соли» для цинкового и медного электродов. В результате какой ОВР возникает электрический ток в данном ГЭ. Каково направление тока? Какие ионы и куда перемещаются в растворе при замыкании внешней цепи?

б) Концентрационный ГЭ. Использовать ту же установку (рис. 10), но медный электрод заменить цинковым с 0,001М раствором сульфата цинка (последний приготовить из одномолярного последовательным трехкратным разбавлением в 10 раз). Какой электрод является катодом? Что можно сказать о величине отклонения стрелки гальванометра при замыкании внешней цепи по сравнению с опытом «а»? Объяснить результаты.

Рассчитать теоретическое значение э.д.с. составленного концентрационного ГЭ и сравнить с опытными данными. Почему возможны расхождения? Каково направление тока во внешней цепи и направление движения ионов в растворе при работе данного ГЭ? Как и почему меняется величина его э.д.с. в ходе работы?

3. Электролиз

а). Инертные электроды. Собрать установку (рис. 11), в которой электролизером служит V-образная трубка (1), закрепленная на штативе (2) и заполненная на 1/2 объема раствором сульфата натрия (с добавлением метилоранжа или лакмуса); а электроды (3) из инертного материала соединены с полюсами батарейки (4) и опущены в указанный раствор соли.

Пропустить через раствор электрический ток. Отметить и объяснить изменение окраски в обоих коленах электролизера.

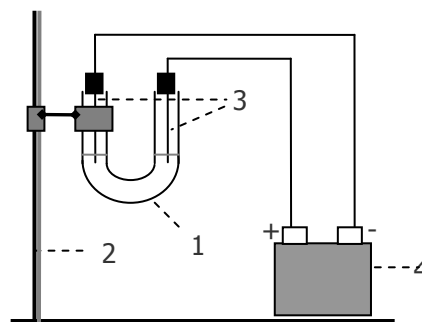


Рис.11. Схема электролизера

б). Растворимый анод. Использовать ту же установку, что и в опыте «а», но анодом сделать медную пластинку, присоединив ее к положительному полюсу батарейки (2), и заполнить электролизер 0,3М сульфатом меди(II). Через 6 минут отметить цвет катода. Какой газ выделяется на аноде? Сделать катод анодом, поменяв полюса батарейки, и снова пропустить электроток. Что наблюдается? Почему?

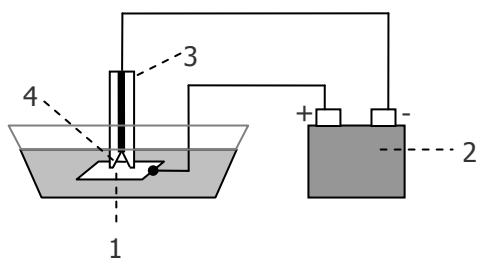


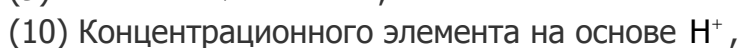
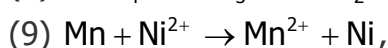
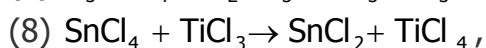
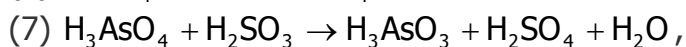
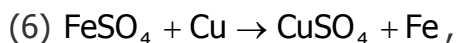
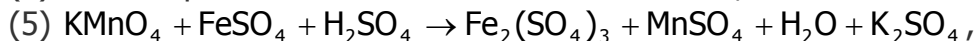
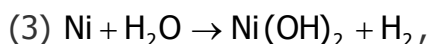
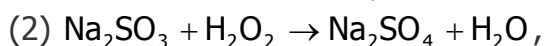
Рис. 12. Схема установки электрохимического фрезерования.

в). Электролитическое фрезерование. Собрать установку по рис. 12. В чашку налить насыщенный раствор хлорида натрия, опустить в него кусочек алюминиевой фольги (1) и сделать металл анодом (?). Приложить к пластинке катод (3), т.е. кусочек карандаша с небольшим углублением (4) в грифеле (он выполняет функцию химического сверла).

Образуется ли через несколько минут отверстие на месте контакта? Какой газ выделяется вокруг карандаша? Какой тип электрода используется в данном опыте в качестве анода?

Вопросы к семинару

1. Определение гальванического элемента. Написать каждому студенту схему ГЭ, работающего на основе одной из реакций:



- (11) $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$,
 (12) $\text{Zn} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Pb}$,
 (13) Концентрационного элемента на основе Zn^{2+} ,
 (14) $\text{SnCl}_4 + \text{CrCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{CrCl}_3$,
 (15) $\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$,
 (16) Концентрационного элемента на основе Cu^{2+} .

2. Определение электролиза. Написать каждому студенту реакции, протекающие при электролизе водного раствора и (где можно) расплава вещества:

- (1) Na_2S , (2) Na_2CO_3 , (3) AgNO_3 , (4) KF , (5) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (6) KCl ,
 (7) MgCl_2 , (8) KI , (9) CuCl_2 , (10) CuSO_4 , (11) ZnSO_4 , (12) Na_2SO_3 ,
 (13) NaOH , (14) K_2S , (15) FeCl_3 , (16) KOH .

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

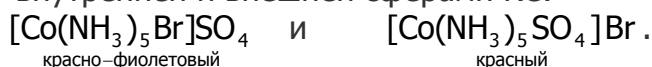
Комплексными соединениями (КС) называют вещества, имеющие в узлах кристаллической решетки агрегаты атомов (комплексы), способные к самостоятельному существованию в растворе. Комплекс состоит из центрального атома (ц.а.), т.е. комплексообразователя (чаще это ион металла), и окружающих его лигандов (они обозначаются буквой L – обычно это ионы или нейтральные молекулы).

Комплекс называют также **внутренней** сферой КС. В ней частицы удерживаются вместе преимущественно **ковалентными** связями, поэтому она диссоциирует по типу **слабого** электролита. Чтобы это подчеркнуть, внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки, например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Частицы за скобками (в нашем примере это Cl^- -ионы) составляют **внешнюю** сферу КС (их число определяется зарядом комплекса), они связаны с внутренней сферой ионной связью и потому диссоциация с их отщеплением идет нацело.

Изомерия комплексных соединений. Если в состав КС входят **разные** лиганды, то возможно явление изомерии, т.е. существование разновидностей, одинаковых по составу, но различающихся по строению или расположению L в пространстве, и, как следствие, по химическим и физическим свойствам. Указанные разновидности называются изомерами. Выделяют следующие виды изомерии:

1) **ионизационная**, при которой наблюдается неодинаковое распределение L между внутренней и внешней сферами КС:



Частным случаем ионизационной изомерии является гидратная, т.е. различное распределение молекул воды между внутренней и внешней сферами:



Эти соединения легко различить по количеству ионов хлора, осаждаемых нитратом серебра в расчете на один моль хрома. Для первого КС это количество равно 3, для второго – 2, для третьего – 1.

2) **изомерия связи.** Она имеет место в случае амбидентантных лигандов, т.е. монодентантных L с двумя донорными атомами [8]: CN^- , NO, NO_2^- и др., поэтому они могут координировать с ц.а. различно. Например, координация NO_2 возможна или атомом азота: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ – нитро-комплекс (желтокоричневый), или атомом кислорода: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ – нитрито-комплекс (розовый).

3) **координационная изомерия.** Она наблюдается в случае КС, содержащих два комплексообразователя. Проявляется в различном их распределении между катионом и анионом: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

4) **пространственная (геометрическая) изомерия.** В этом случае изомеры отличаются пространственным размещением Л во внутренней сфере КС. Как, например, при цис-транс-изомерии, которая имеет место, главным образом, в октаэдрических и квадратных комплексах [8]. Например:

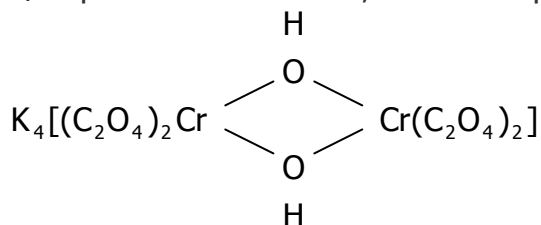


(Иногда донорно-акцепторные связи в графических формулах изображают пунктиром или стрелкой, направленной от атома-донора к атому-акцептору, в нашем примере направление было бы от атома N (молекулы аммиака) к Pt.)

Кроме перечисленных есть и другие виды изомерии.

Номенклатура КС. В русском языке при названии КС (как и в случае солей) вначале указывают анионную часть, потом катионную. Напомним, что название внутренней сферы (т.е. комплекса) начинают с перечня лигандов (их названия – в табл. 2.) справа налево, указывая греческими числительными число одинаковых Л. Например, $\text{K}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$ – дисульфатобериллат калия; $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – дихлорид тетраамминэтиленплатины (II), $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминэтиленплатина.

Если греческие числительные уже использованы в названии лиганда, то перед его названием (заключенным в скобки) ставят латинские числительные (бис-, трис-, тетракис- и т.д.). Иногда в случае многоядерных комплексов (т.е. имеющих более одного ц.а.) перед названием лигандов, выполняющих функцию мостиков между двумя центральными атомами, ставится греческая буква μ . Например, вещество:



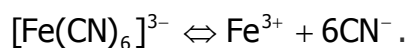
называется ди- μ -гидроксотетраоксалатодихроматом(III) калия

Устойчивость комплексных соединений. Термодинамически процесс комплексообразования характеризуется константой равновесия, которая называется константой **устойчивости** комплекса ($K_{\text{уст.}}$). Например, для процесса формирования роданидного комплекса железа(III):



Чем больше величина $K_{\text{уст.}}$, тем прочнее комплекс, т.е. тем в большей степени равновесие комплексообразования смещено вправо.

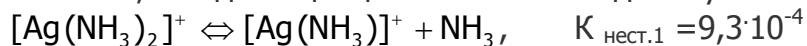
На практике для характеристики прочности внутренней сферы пользуются также константой **нестойкости** ($K_{\text{нест.}}$), которая является величиной, обратной $K_{\text{уст.}}$ (т.е. $K_{\text{нест.}} = 1 / K_{\text{уст.}}$), и определяет **диссоциацию** комплекса:



Очевидно, чем меньше величина $K_{\text{нест.}}$, тем прочнее комплекс. Например, для соединения $K_2[\text{CuCl}_4]$ константа нестойкости внутренней сферы близка к единице, следовательно, в его растворе существуют свободные ионы (Cu^{2+} и Cl^-) и комплексы ($[\text{CuCl}_4]^{2-}$) в **сопоставимых** количествах.

Для комплекса же $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ величина $K_{\text{нест.}}$ низка ($9,3 \cdot 10^{-8}$), это означает, что концентрация свободных частиц Ag^+ и NH_3 незначительна по сравнению с концентрацией комплексных ионов.

Отметим, что диссоциация комплексов идет ступенчато. Например:



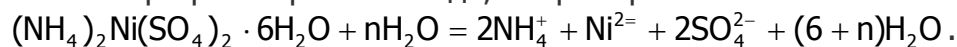
Произведение констант нестойкости последовательных ступеней диссоциации дает полную константу нестойкости данного комплекса: $K_{\text{нест.}} = K_{\text{нест.1}} \cdot K_{\text{нест.2}}$.

Подчеркнем, что, как правило, чем больше заряд ц.а. и меньше его радиус, тем меньше $K_{\text{нест.}}$, т.е. выше прочность комплекса (см. табл. 13).

Таблица 13. Зависимость $K_{\text{нест.}}$ комплекса от заряда ц.а. и его радиуса (r).

Комплекс	r , Å	$K_{\text{нест.}}$
$[\text{Mg}(\text{OH})]^+$	—	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$	—	$1,38 \cdot 10^{-9}$
$[\text{BeF}]^+$	0,34	$5,1 \cdot 10^{-5}$
$[\text{MgF}]^+$	0,75	$5,0 \cdot 10^{-2}$

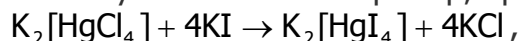
Отметим, что, в отличие от КС, так называемые двойные соли полностью диссоциируют на ионы при растворении в воде, например:



Реакции КС. Величины $K_{\text{нест.}}$ или $K_{\text{уст.}}$, характеризующие комплексообразование, могут использоваться для расчета равновесия реакций, идущих с участием комплексов, если они протекают внутрисферно. Это следующие процессы:

а). Реакции, идущие с изменением **состава** внутренней сферы: (1) присоединение – увеличение координационного числа¹ (к.ч.), (2) элиминирование – уменьшение к.ч., (3) замещение одних лигандов другими.

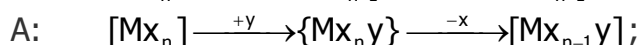
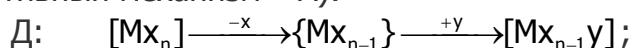
Отметим, что при замещении равновесие, подчиняясь общим закономерностям, смещено в сторону образования менее диссоциированного комплекса, т.е. более термодинамически устойчивого. Например, процесс:



идет преимущественно вправо, что можно объяснить, исходя из значений констант:



Реакции замещения могут идти через образование промежуточного соединения с **меньшим** к.ч. (диссоциативный механизм замещения – Д) или с **большим** к.ч. (ассоциативный механизм – А):



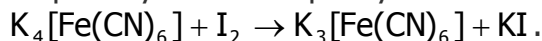
Подчеркнем, что замещение в комплексах с к.ч.=4 чаще идет по ассоциативному механизму, а с к.ч.=6, как правило, по диссоциативному механизму, т.к. для большинства элементов к.ч. 3 и 7 менее характерны, чем 4, 5 и 6.

¹ Координационное число – это число атомов, с которыми ц.а. образует химическую связь [8].

б). Реакции, в результате которых изменяется **ст.ок.** элементов комплекса.

(1) ОВР с ц.а. Особенностью их протекания является то, что перенос электронов осуществляется через лиганд, выступающий в качестве мостика между восстановителем и окислителем. Отметим, что комплексование часто стабилизирует ту или иную ст.ок. ц.а. Так, $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$, а $E^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0,36 \text{ В}$, т.е. цианид-ионы стабилизируют железо в ст.ок. (+3).

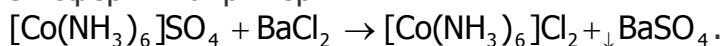
Отсюда понятно, почему иод ($E^0(\text{I}_2 / 2\text{I}) = 0,54 \text{ В}$) не окисляет FeSO_4 , но легко переводит желтую кровяную соль в красную:



(2) ОВР с L. При их протекании меняется ст.ок. элемента, находящегося в составе лиганда. Если в реакцию такого типа вступает **временно** присоединяющийся L, то ее относят к каталитическим процессам. В частности, биологическое связывание N_2 происходит в результате того, что органический комплекс железа и молибдена (составная часть фермента нитрогеназы) поляризует **координированную** с ним молекулу азота и таким образом активирует ее даже **при об.у.**

в). Реакции разрушения КС. Они идут в тех случаях, когда ц.а. или L при действии добавляемых реагентов связываются в соединения, **более устойчивые** по сравнению с комплексом.

Для КС возможны также **внешнесферные реакции** – при их осуществлении комплексы остаются неизменными. К ним относятся ОВР или реакции обмена (процессы осаждения, нейтрализации и т.п.), протекающие с участием частиц **только** внешней сферы. Например:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Получение и свойства КС»

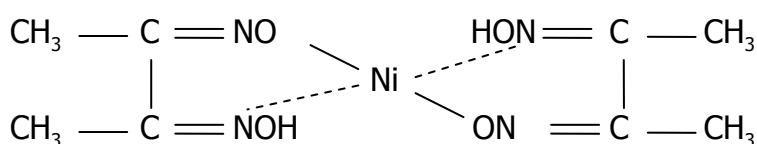
ПРИМЕЧАНИЕ. При оформлении отчета привести уравнения всех проведенных реакций (указать, к какому типу они относятся) в молекулярном и сокращенном ионном виде, дать названия комплексных соединений, фигурирующих в них.

1). **Изомерия комплексных соединений.** Несколько кристаллов хлорида хрома(III) растворить в минимальном количестве воды. Отметить цвет полученного раствора (какие частицы обеспечивают окраску?) и разделить его на две пробирки. Одну оставить в качестве контрольной, а вторую нагреть на водяной бане до изменения цвета раствора. Можно ли объяснить изменение окраски с позиции ТКП?

2. Сравнение устойчивости циклических и нециклических КС

а) Получение нециклического КС никеля(II). К 0,5 мл соли никеля(II) добавлять по каплям концентрированный аммиак до растворения выпадающего вначале осадка (какого цвета?). Отметить окраску раствора и сохранить его для опыта «в».

б) Получение циклического комплекса никеля(II). К 2 каплям раствора соли никеля в пробирке добавить 4 капли реактива Чугаева (раствора смеси аммиака и диметилглиоксима $\text{C}_4\text{H}_6(\text{NOH})_2$). Что наблюдается? Полученный раствор диметилглиоксимата никеля:



сохранить для опыта «в». Почему в данных условиях не образуется аммиачное КС?

Сравнить цвета комплексов, синтезированных по пунктам «а» и «б» и окраску исходного раствора соли никеля(II). Можно ли объяснить различие с позиции ТКП?

в). Сравнение устойчивости КС.. К исходному раствору соли никеля(II) и к растворам, полученным в опытах «а» и «б» (отобрав их по 6 капель в разные пробирки), добавить по 4 капли 2М NaOH. Что наблюдается? Почему? Используя справочные данные, рассчитать концентрацию Ni^{2+} в водном растворе над осадком гидроксида никеля(II) и в 0,1М растворе аммиачного комплекса никеля(II), если $[\text{NH}_3]$ равна 1 моль/л. Сделать вывод. Сопласуется ли он с результатами данного опыта.

3. Влияние на устойчивость комплекса:

а) природы комплексообразователя и природы осадителя. Получить хлорид серебра, добавив к 10 каплям нитрата серебра 20 капель хлорида натрия. Отделить осадок от раствора (центрифугированием) и добавить к нему по каплям 10%-ый аммиак при тщательном перемешивании до растворения, не больше! Полученный раствор разделить на 3 пробирки. В одну добавить 4 капли сульфата никеля(II). (Что происходит и почему?¹). В другую – раствора бромиды натрия, в третью – иодида калия. Отметить наблюдаемые явления и дать им объяснения, используя справочные величины ПР соответствующих галидов серебра (табл. 12) и значение констант нестойкости² ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

ПОМНИТЕ! Все растворы и осадки, содержащие серебро, сливать в специальную банку, приготовленную препараторм!

б) природы лиганда. 0,3 г безводной соли сульфата меди (отметить ее цвет) растворить в 6 мл воды. (Наличие каких ионов обеспечивает появившуюся окраску?) Половину полученного раствора распределить в 4 пробирки, а ко второй половине добавить по каплям и при перемешивании концентрированный аммиак до растворения образующегося вначале осадка $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ (каков его цвет?). Отметить окраску раствора. Наличие каких ионов ее обеспечивает? Полученный раствор разлить тоже в 4 пробирки, но другого ряда. В первые пробирки обоих рядов добавить по 6 капель хлорида бария, во вторые – по 2 капли 2М щелочи, в третьи – по 6 капель 1М серной кислоты, а в четвертые – по 4 капли сульфида натрия. Отметить наблюдаемые внешние эффекты, объяснить их и сделать вывод о сравнительной устойчивости гидратных и аммиачных комплексов меди(II). Почему сульфид-ионы в отличие от гидроксид-ионов разрушают оба комплекса?

в) ионной силы раствора. Налить в пробирку по 1 мл хлорида железа и роданида аммония. Отметить интенсивность окраски полученного раствора. Разделить его на 3 пробирки. Первую оставить для сравнения, во вторую насыпать лопаточку хлорида аммония, а в третью – сульфата калия. Отметить изменение интенсивности окраски растворов, объяснить происходящие явления.

г) природы растворителя. Смешать в пробирке по 8 капель насыщенных растворов хлорида кобальта(II) и роданида аммония. Отметить цвет раствора. Разделить его на две пробирки. В одну добавить 6 капель амилового спирта, в другую – 12 капель воды и тщательно перемешать. Объяснить наблюдаемые явления.

¹ Используя значения констант нестойкости аммиачных комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$, а также $\text{P}(\text{AgCl})$, приведенные в справочнике, можно рассчитать константу равновесия проведенной реакции. Константу равновесия любого процесса рассчитывают как отношение произведения констант диссоциации (слабых электролитов) и ПР (осадков) для исходных веществ к аналогичному произведению для продуктов реакции [8, раздел 9,3].

² См. ниже – раздел «Комплексные соединения».

4. Процессы, протекающие без разрушения комплекса

а). Цианидные комплексы железа.

(1) К 2 каплям раствора желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ добавить 3 капли раствора сульфата меди(II). Отметить и объяснить внешний эффект реакции.

(2) Прибавлять (по каплям и при перемешивании) раствор желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$ к кристаллику иода в пробирке до полного его растворения. Как доказать, что при этом произошла ОВР?

(3) К 4 каплям раствора иодида калия добавить по 3 капли 2М HCl, бензина и раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Тщательно перемешать, дождаться расслоения жидкостей. Изменилась ли окраска слоя бензина? Почему?

б). Аквакомплексы железа. Повторить опыты (2) и (3), взяв вместо желтой и красной кровяных солей соответственно растворы соли Мора и хлорида железа(III).

Рассчитать ΔE^0 проведенных процессов и сделать выводы. Можно ли снижение ОВП, наблюдаемое при переходе от аквакомплексов железа(II) и (III) к их цианидным комплексам, объяснить с позиции ТКП?

Вопросы к семинару

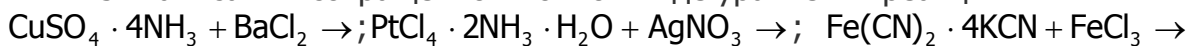
1. Определение КС. Комплексообразователь, лиганды, координационное число, координационная емкость лиганда, внутренняя и внешняя сферы. Какие элементы могут выступать в качестве комплексообразователя? Какие частицы могут выполнять функцию лигандов?

2. Изомерия комплексных соединений.

3. Устойчивость КС. Константы равновесия, характеризующие их устойчивость.

4. Какими реактивами можно разрушить комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$?

5. Написать в сокращенном ионном виде уравнения реакций:



6. Как синтезировать КС: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

7. Рассчитать концентрацию ионов кобальта в водном растворе, одномолярном по роданиду аммония и по роданидному КС: $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$, если $K_{\text{нест.}}([Co(CNS)_4]^{2-}) = 5,5 \cdot 10^{-3}$?

8. Вычислить концентрацию Ag^+ в 0,1М $[Ag(NH_3)_2]Cl$, если $K_{\text{нест.}} = 9,3 \cdot 10^{-8}$. Как изменится $[Ag^+]$ при добавлении к 1л данного раствора 0,5 моль аммиака?

9. К 1 л 0,1М раствора $K_2[Cd(CN)_4]$, содержащему 0,1 моль KCN, добавили равный объем раствора сульфида натрия. Рассчитать, при какой его концентрации сульфид кадмия начнет выпадать в осадок, если $K_{\text{нест.}}(K_2[Cd(CN)_4]) = 1,4 \cdot 10^{-17}$, а $ПР(CdS) = 1,2 \cdot 10^{-28}$.

10. Определить $K_{\text{нест.}}([Ag(NH_3)_2]^+)$, если $E^0(Ag(NH_3)_2^+ / Ag) = 0,37$ В, а $E^0(Ag^+ / Ag) = 0,80$ В.

11. Рассчитать, растворится ли Ag_3PO_4 в 1М растворе NH_3 , если $ПР(Ag_3PO_4) = 1,3 \cdot 10^{-20}$, а $K_{\text{нест.}}(Ag(NH_3)_2^+) = 9,3 \cdot 10^{-8}$.

12. Реально ли создать концентрацию ионов Cl^- , при которой начнет выпадать $AgCl$ из раствора 0,1М по $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ и 1М по NH_3 ?

Вопросы к коллоквиуму II

1. Доказательства сложного строения атома; планетарная его модель. Квантование энергии. Формула Планка. Волновые свойства микрочастиц. Уравнение Де-Бройля. Принцип неопределенности Гейзенберга. Уравнение Шредингера.
2. Квантовые числа электрона в атоме. Принцип Паули.
3. Электронные конфигурации атомов. Правило Гунда. Электронные уровни и подуровни. Порядок заполнения орбиталей электронами. Правило Клечковского.
4. Как изменяются по периодам и по группам таблицы Менделеева значения эффективного и орбитального атомного радиуса элементов; энергия сродства атома χ к электрону, энергия ионизации и электроотрицательность.
5. Кривая потенциальной энергии для молекул. Характеристика ХС, ее энергия и длина. Полярность. Дипольный момент. Поляризуемость связи. Поляризующее действие элементов в соединениях.
6. Типы химических связей. Направленность и насыщенность связи. Как сказывается тип ХС на свойствах веществ?
7. Водородная связь. Межмолекулярные связи (ММС) или силы Ван-дер-Ваальса (ориентационные, индукционные и дисперсионные взаимодействия). Свойства соединений, имеющих тот или иной тип связи.
8. Рассмотрение свойств ХС с позиции метода ВС. Валентность элементов. Типы перекрывания атомных орбиталей. Кратность связей.
9. Типы гибридизации АО и форма молекул. Одинаковую ли форму имеют частицы: CO_2 , NO_2 , H_2O , H_2S ? Дипольный момент молекулы.
10. Влияние несвязывающей электронной пары центрального атома и кратности ХС на валентные углы. Почему валентные углы в H_2O и NH_3 меньше, чем в CH_4 ? Валентные углы в молекуле COCl_2 равны $111,3^\circ$ и $124,3^\circ$. Определите, какое значение относится к углу $\text{Cl} - \text{C} - \text{Cl}$, а какое – к углу $\text{O} - \text{C} - \text{Cl}$. Почему?
11. Метод МО. Схема образования МО из $1s$ АО. Связывающие и разрыхляющие орбитали. Электронное строение молекул и молекулярных ионов элементов первого периода таблицы Д.И.Менделеева. Порядок связи.
12. Электронное строение гомоядерных молекул и молекулярных ионов элементов второго периода таблицы Д.И. Менделеева.
13. Гетероядерные двухатомные частицы элементов второго периода таблицы Д.И.Менделеева. Особенности их связывающих и разрыхляющих МО. Чем отличаются диаграммы гетероядерных и гомоядерных частиц? Одноцентровые и несвязывающие МО. «Молекула» LiH .
14. Описание с позиции ММО молекул: CO_2 , BeF_2 , BeH_2 .
15. Выберите изоэлектронные частицы из ряда: C_2 , F^- , OH^- , O^{2-} , CO , N^{3-} , Cl^- , HS^- , S^{2-} , K , BN , C , N_2 . В чем суть метода изоэлектронных серий?
16. Определите форму молекул: SF_4 , ClF_3 , BrF_5 , JF_7 .

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Реактивы, выпускаемые промышленностью или получаемые в лаборатории, могут содержать нерастворимые и растворимые примеси.

По степени чистоты, т.е. по содержанию основного вещества и допустимых примесей, реактивы имеют соответствующую классификацию (табл. 14). Она указывается на этикетках товарных реактивов.

Таблица 14. Классификация реактивов по степени чистоты

Марка реактива	Обозначение	Содержание примесей, %	Область использования
Чистый	«ч»	0,1	Лабораторные работы учебного и производственного характера
Чистый для анализа	«ч.д.а»	0,1–0,01	Научно-исследовательские и аналитические работы
Химически чистый	«х.ч.»	10^{-3} – 10^{-5}	Ответственные научно-исследовательские Работы
Спектрально чистый	«с.ч.»	10^{-5}	Специальные работы
Особой чистоты	«ос.ч.»	10^{-4} – 10^{-9}	
Высшей чистоты	«в.ч.»	10^{-7}	

Три первые марки охватывают все реактивы общего назначения. Препараты более высокой чистоты применяются лишь для специальных работ, где иногда даже миллионные доли процента являются недопустимыми. Ими пользуются в промышленности полупроводниковых материалов, радиоэлектронике, квантовой электронике.

При работе с реактивами следует всегда помнить, что снижение примесей даже на один порядок, особенно, начиная с $10^{-5}\%$, приводит к резкому возрастанию цены вещества. Поэтому нельзя использовать для малоответственных работ препараты высокой чистоты. С другой стороны, если требуется, чистоту реактива повышают специальными методами очистки, а контролируют чистоту соединения качественным и количественным анализом или определением его физических характеристик: температуры плавления, температуры кипения, относительной плотности, показателя преломления.

В лабораторной практике чаще всего применяют следующие методы очистки реактивов: перекристаллизацию из раствора и возгонку для твердых веществ, перегонку или ректификацию для жидкостей и сорбцию примесей в случае газов.

Кроме того, для очистки жидкостей и растворов используют осаждение или соосаждение¹ примесей (с помощью химических реагентов или электролизом), а также экстракцию и сорбцию. Металлы очищают перекристаллизацией из расплава, в частности, зонной плавкой. Рассмотрим некоторые из перечисленных методов.

Зонная плавка. Метод очистки металла зонной плавкой, как и очистка кристаллизацией из расплава, основан на большей растворимости примесей в расплаве, чем в твердой фазе М. При зонной плавке стержень очищаемого материала медленно продвигается сквозь узкую зону нагрева, расплавляясь только в ней. При этом смеси, накапливаясь в расплаве, перемещаются в конец стержня. Плавку повторяют несколько раз и затем конец стержня, где накопились примеси, обрубают.

Экстракция – это метод извлечения вещества из одной жидкой фазы в другую через границу раздела этих фаз вследствие большей растворимости извлекаемого (экстрагируемого) вещества во второй жидкости. Например, можно очистить воду от иода, извлекая его бензолом. Чтобы создать большую площадь поверхности экстрагирования и таким образом повысить скорость процесса, жидкости интенсивно перемешивают до образования эмульсии. Затем, после отстаивания до практически полного расслоения фаз, их разделяют (в делительной воронке).

¹ Соосаждение – совместное осаждение примеси и специально добавляемого вещества.

Сорбция (от лат. слова «sorbeo», что значит «поглощаю») – это явление извлечения, например, газа из газовой смеси (или растворенного компонента из жидкой фазы) веществом в **твердом агрегатном состоянии**. Такое вещество называется **сорбентом**. Сорбция происходит благодаря образованию связей между атомами поглощаемого соединения и поверхностными атомами сорбента. В зависимости от типа, силы и числа этих связей, частицы (молекулы, атомы или ионы) **разных** веществ, удерживаются на поверхности сорбента с **разной** прочностью. Поэтому поглощаются им в неодинаковой степени, что позволяет разделять их смеси. Например, можно очистить воздух от влаги и углекислого газа с помощью хлорида кальция, который практически не поглощает азот и кислород, но в значительном количестве сорбирует молекулы воды и углекислого газа.

Среди разных видов поглощения особо выделяют **ионообменную сорбцию**, основанную на обратимом стехиометрическом обмене ионов раствора на ионы сорбента, который в этом случае называется **ионитом**.

Если происходит обмен катионами, то ионит называется **катионитом**, если анионами – то **анионитом**. Когда катионами ионита выступают ионы водорода, то говорят, что катионит находится в Н-форме и является, по существу, малорастворимой полимерной многоосновной кислотой. Аналогично анионит в ОН-форме можно рассматривать как полимерное многокислотное основание.

Если через колонку с гранулами катионита в Н-форме пропускать раствор хлорида натрия, то из колонки будет выходить хлороводородная кислота соответствующей концентрации. А после прохождения образовавшейся кислоты через колонку с анионитом в ОН-форме, получается чистая вода. На этом основан метод **тонкой очистки воды** с помощью ионитов от растворимых в воде электролитов.

Метод очистки перекристаллизацией заключается в приготовлении насыщенного раствора данного вещества при одной температуре и выделении его кристаллов при другой, т.е. он основан на зависимости величины s от температуры. Графически эта зависимость изображена на рисунке 7.

По кривой растворимости, например, нитрата калия, находим, что из его раствора, насыщенного при 45°C , после охлаждения до 0°C выпадет в осадок около 60 г нитрата калия (в расчете на 100 г воды). Причем, если исходная соль содержала растворимые в воде примеси, то при указанном понижении температуры насыщение относительно их не наступает, поэтому они не выпадут вместе с кристаллами очищаемой соли, хотя небольшие количества примесей «захватываются» ими.

Однако повторной перекристаллизацией можно получить практически чистое вещество. Чтобы уменьшить количество примесей, сорбированных поверхностью кристаллов, промывают их после отделения от маточного раствора. (Маточным называется раствор, из которого образовался осадок.)

Метод очистки возгонкой (сублимацией) заключается в переводе соединения из твердого состояния в газообразное (без стадии плавления), и последующей кристаллизации образовавшихся паров на охлаждаемой поверхности. Этим методом можно очистить **легколетучие** вещества (йод, бензойную кислоту и др.) от **нелетучих** примесей. Для понимания

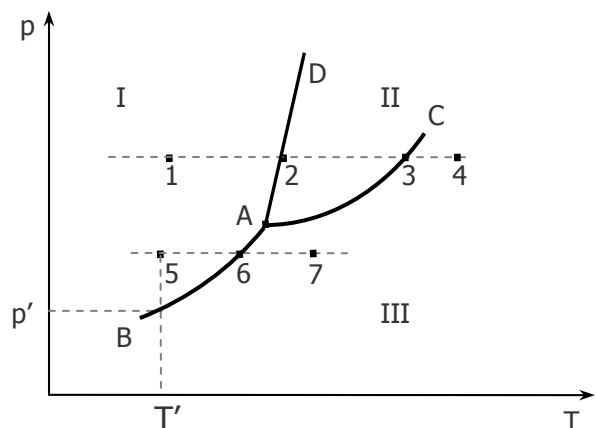


Рис. 13. Диаграмма состояния I_2

физико-химической сущности возгонки рассмотрим фазовую диаграмму состояния [8], например, I_2 (рис. 13).

Каждая точка диаграммы отвечает определенному состоянию системы при данных p и T , причем I – область твердого состояния вещества, II – жидкого, III – газообразного. Точка А, в которой сходятся линии, разделяющие фазы, называется **тройной**, т.к. в ней находятся в равновесии все 3 фазы. Для I_2 эта точка соответствует давлению насыщенного пара 90 мм рт.ст. и температуре 116°C .

Если перемещаться по прямой 1–4, т.е. выше точки А, то в точке 2 иод будет плавиться, а в точке 3 – кипеть [8].

Если же взять состояние системы, отвечающее точке 5 (т.е. ниже точки А), в которой твердая фаза имеет температуру T' , а давление насыщенного пара над нею равно p' , и нагревать твердый иод при постоянном внешнем давлении, то изменение состояния системы будет отражаться прямой 5–7. Причем в точке 6, когда давление насыщенных паров будет равно внешнему p , начнется процесс **интенсивной возгонки**. (Отрезок 6–7, как и 3–4, соответствует нагреванию **паров** I_2 в отсутствие других его фаз.)

Однако это все относится к равновесным состояниям. А в неравновесных условиях возгонка иода возможна, если давление его насыщенного пара будет хоть и **меньше** внешнего давления, но достаточно велико. При этом на начальном этапе нагревания твердого иода $p(I_2)$ **ниже**, чем в точке А, и будет оставаться таким, если процесс вести в **открытом** сосуде, т.к. парам обеспечен свободный уход из системы, что собственно и является возгонкой в неравновесных условиях.

Если же нагревать иод, например, в пробирке, закрытой ватой, то его пары, как более тяжелые, будут вытеснять воздух из сосуда (сквозь вату). Поэтому $p(I_2)$ будет расти, и когда оно станет выше 90 мм рт.ст. (при T , обеспечивающей жидкое состояние I_2), он расплавится. Так получают **жидкий иод**.

Очистка вещества перегонкой (дистилляцией) основана на превращении жидкости в пар с последующей его конденсацией. Этим методом отделяют жидкость от растворенных в ней нелетучих твердых примесей. Так, например, с помощью перегонки (дистилляции) очищают природную воду от содержащихся в ней солей. В результате получается т.н. дистиллированная вода.

Очистка газов. Полученные в реакциях газы обычно бывают загрязнены парами воды и примесями других летучих веществ. Очищают газ, пропуская его через соединения, поглощающие эти примеси. В качестве поглотителя используют жидкие или твердые вещества, причем жидкие помещают в склянку Дрекселя, а твердые (в виде гранул) – в хлоркальцевую трубку¹ или склянку Тищенко (рис. 14 б).



Рис. 14. а) склянка Дрекселя; б) склянка Тищенко

¹ Хлоркальцевой называется трубка с расширением, которое заполняется гранулами, например, твердого **осушителя**; чаще **хлорида кальция** – отсюда название трубки.

Выбор способа очистки газа зависит от физических и химических свойств не только самого газа, но и примесей. Например, углекислый газ, полученный в аппарате Кипа, содержит небольшое количество хлороводородной кислоты и пары воды, выделившиеся из раствора HCl. Этот газ пропускают сначала через промывалку с водой (для поглощения HCl), а затем через хлоркальциевую трубку (при этом сорбируются пары воды). И т.о. углекислый газ получается практически чистым.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Очистка веществ»

1. **Очистка пентагидратного сульфата меди перекристаллизацией.** Рассчитать количество воды и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, нужное для приготовления раствора, насыщенного при 60°C , чтобы при последующем его охлаждении до 0°C выделилось 7 г кристаллогидрата, используя следующие данные:

$T^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	80	100
S, г/100 г H_2O	12.9	14.8	17.2	20.0	22.8	25.1	28.1	34.9	42.4

Обычно пентагидрат содержит примеси хлорида калия, а также песок и кусочки угля. Поэтому для очистки отвесьте исходной соли на 10% больше рассчитанной массы. Отмерьте цилиндром нужный объем воды, вылейте в стакан на 50 мл, вскипятите воду и растворите в ней при перемешивании навеску очищаемой соли.

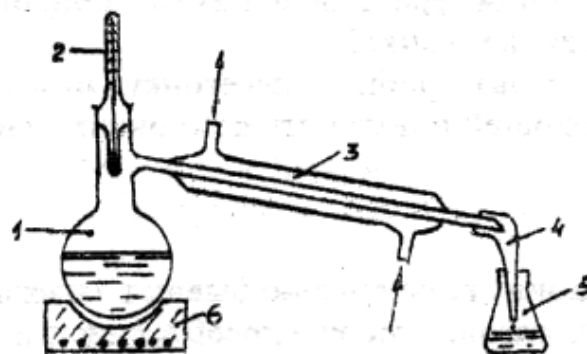
Убедитесь, что хлорид-ионы есть в приготовленном растворе. Для этого к 3 каплям его добавьте каплю раствора AgNO_3 и две капли азотной кислоты. Что наблюдается? Почему? Затем нагретый до кипения раствор сульфата меди отфильтруйте через складчатый фильтр, приготовленный заранее.

Помешивая фильтрат стеклянной палочкой, охладите его до комнатной температуры, а потом до 0°C в кристаллизаторе с водой и льдом. Выпавшие кристаллы отделите от маточного раствора фильтрованием и промойте их (зачем?) холодной дистиллированной воды (5-10 мл). Раствор очищенной соли, маточный раствор, и промывные воды испытайте на хлорид-ионы и сделайте выводы.

Затем снимите кристаллы соли с воронки и отжимайте их между листами фильтровальной бумаги до тех пор, пока они не перестанут прилипать к сухой стеклянной палочке. Взвесьте на технхимических весах полученную соль. Оцените массу соли в процентах по отношению к исходной навеске. Чем объясняется сравнительно низкий выход продукта, очищенного методом перекристаллизации?

2. **Очистка иода возгонкой.** В стакан для возгонки поместите 0,3 г кристаллического иода и 0,1 г иодида калия (для удаления примесей Cl_2 и Br_2 , содержащихся в иоде), и перемешайте стеклянной палочкой. Круглодонной колбой с холодной водой накройте стакан и осторожно нагрейте его через асбестовую сетку (см. рис. в табл. 6). После прекращения выделения паров (какого цвета?) отделите кристаллы от колбы, взвесьте их и определите процент выхода иода.

3. **Очистка воды перегонкой.** Соберите прибор (рис. 15). В колбу Вюрца (1) на 0,5 л налить 250 мл сульфата меди (предварительно измерив его плотность ареометром) и опустить в раствор несколько кусочков пемзы. (Зачем?)



Закрывать отверстие колбы Вюрца пробкой с термометром (2), присоединить холодильник (3), аллонж (4), последний опустить в приемник (5). На плите (6) через асбестовую сетку нагреть раствор в колбе до кипения. При какой T он закипит? Изменяется ли температура кипения в процессе упаривания жидкости?

Рис.15. Прибор для очистки воды от растворенных в ней нелетучих веществ.

Нагревание закончить, когда в приемнике соберется 100–120 мл жидкости. Измерить ее плотность. Есть ли в ней сульфат меди? Как это установить?

4. Очистка углекислого газа. Колбу Вюрца наполнить на $1/5$ объема кусочками мрамора, присоединить к ней газоотводную трубку, добавить 30 мл 20%-го раствора HCl и сразу закрыть колбу пробкой. Что наблюдается? Чем может быть загрязнен получающийся при этом углекислый газ?

Пропускать выделяющийся газ в течение 10–15 мин через склянку Дрекселя (см. рис. 14а) с дистиллированной водой и последовательно с ней соединенную хлоркальциевую трубку, наполненную обезвоженным сульфатом меди. (Как изменяется его цвет? Почему?). Испытать содержимое промывной склянки на присутствие ионов Cl^- и H^+ , используя раствор $AgNO_3$ и индикаторную бумагу соответственно. Сделать выводы.

Вопросы к семинару

1. Какие применяются специальные наименования («марки») для продуктов, вырабатываемых химической промышленностью? В чем их различие? Какие существуют методы контроля чистоты веществ?

2. Какими способами производят очистку реактивов: газообразных, жидких, твердых? Дать краткую характеристику этих способов.

3. Кривые растворимости солей. Суть метода перекристаллизации. Маточный раствор, его состав. Почему для проведения перекристаллизации рекомендуется готовить растворы, насыщенные при 60–70, а не при 20–30°C или 90–95°C? С какой целью раствор, насыщенный при определенной температуре, нагревают почти до кипения и лишь потом фильтруют? Как величина кристаллов влияет на чистоту препарата? Для чего проводят вторичную перекристаллизацию?

4. Диаграмма состояния вещества в координатах p – T . Суть метода возгонки. Условия осуществления интенсивной возгонки.

5. Какую воду называют дистиллированной и как ее получают? Что такое бидистиллят? Как отличить дистиллированную воду от водопроводной?

6. Очистка воды с помощью ионитов? Как очистить жидкость от: а) твердого вещества нерастворимого в ней? б) растворенных твердых веществ?

7. Изложить суть методов очистки газов. (На чем они основаны?)

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

НАЗВАНИЯ, УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И
ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН В СИ

Название	Условные обозначения	Произношение обозначения	Единицы измерения
Время	τ	тау	С
Выход продукта (массовая доля выхода)	η	эта	—
Давление	p	пэ	Па
Заряд ядра атома	Z	зет	—
Изменение энтальпии	ΔH	дельта аш	Дж, кДж
Количество вещества	n	эн	Моль
Коэффициент активности	γ	гамма	—
Масса	m	эм	кг, г, т
Массовая доля	ω	омега	—
Молярная доля	χ	хи	—
Молярная концентрация	C	цэ	моль/л
Мольная масса	M	эм	г/моль
Мольный объем газа	V_m	вэ эм	л/моль
Объем	V	вэ	мл, л, м ³
Объемная доля	φ	фи	—
Орбитальный радиус атома	r	эр	нм
Относительная атомная масса	A_r	а эр	—
Относительная молекулярная масса	M_r	эм эр	—
Относительная плотность по водороду	$D(H_2)$	дэ аш два	—
Относительная плотность по воздуху	D_v	дэ вэ	—
Плотность	ρ	ро	г/мл
Потенциал ионизации атома	I	и	эВ
Скорость реакции	v	вэ	моль/(л·с) ¹
Степень диссоциации	α	альфа	—
Температура по шкале Кельвина	T	тэ	К
Температура по шкале Цельсия	t	тэ	°С
Число Авогадро	N_A	эн а	моль ⁻¹
Эффективный заряд атома в соединении	δ	дельта	—

¹ Единица измерения скорости гетерогенных процессов – моль/(м²·с).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПРИБЛИЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СРЕДНИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
АКТИВНОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА (μ)
И ЗАРЯДА ИОНА (Z)

$Z \backslash \mu$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
1	0,97	0,95	0,93	0,90	0,87	0,81	0,76	0,70
2	0,87	0,82	0,74	0,66	0,57	0,44	0,33	0,24
3	0,73,	0,64	0,51	0,39	0,28	0,15	0,08	0,04
4	0,56	0,45	0,30	0,19	0,10	0,04	0,01	0,003

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
ЗНАЧЕНИЯ K_d ЭЛЕКТРОЛИТОВ ($t=25^0C$)

Название и формула кислоты или основания	K_d	pK_d
Иодоводородная HI	$1,0 \cdot 10^{-11}$	-11,0
Азотная HNO ₃	43,6	-1,64
Фтороводородная (плавиково- вая) H ₂ F ₂	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Уксусная CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Циановодородная (синильная) HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Серная H ₂ SO ₄		
I ступень	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-3,00
II ступень	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,90
Сернистая H ₂ SO ₃		
I ступень	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,8
II ступень	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,2
Угольная H ₂ CO ₃		
I ступень	$4,4 \cdot 10^{-7}$	6,36
II ступень	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Сероводородная H ₂ S		
I ступень	$6,0 \cdot 10^{-8}$	7,2
II ступень	$1,3 \cdot 10^{-13}$	12,89
Ортофосфорная H ₃ PO ₄		
I ступень	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
II ступень	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
III ступень	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Гидрат аммиака NH ₃ · H ₂ O	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Гидроксид кальция Ca(OH) ₂		
II ступень	$4,3 \cdot 10^{-2}$	1,37
Гидроксид бария Ba(OH) ₂		
II ступень	$2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. ЗНАЧЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Полуреакции окисления	E^0 , В
$\text{Li}^0 = \text{Li}^+ + e$	-3,04
$\text{Na}^0 = \text{Na}^+ + e$	-2,71
$\text{Mg}^0 = \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2,36
$\text{Al}^0 = \text{Al}^{3+} + 3e$	-1,66
$\text{Mn}^0 = \text{Mn}^{2+} + 2e$	-1,18
$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,98
$\text{S} + 6\text{OH}^- = \text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e$	-0,90
$\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0,76
$\text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0,44
$\text{Cd}^0 = \text{Cd}^{2+} + 2e$	-0,40
$\text{Co}^0 = \text{Co}^{2+} + 2e$	-0,28
$\text{Ni}^0 = \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0,25
$\text{Sn}^0 = \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0,14
$\text{Pb}^0 = \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0,13
$\text{H}_2^0 = 2\text{H}^+ + 2e$	0,00
$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e$	0,06
$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2e$	0,15
$\text{H}_2\text{S} = \text{S} + 2\text{H}^+ + 2e$	0,17
$\text{Cu}^0 = \text{Cu}^{2+} + 2e$	0,34
$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e$	0,36
$4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	0,40
$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- = \text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	0,51
$2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2e$	0,54
$\text{MnO}_4^{2-} = \text{MnO}_4^- + e$	0,56
$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- = \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	0,60
$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	0,68
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$	0,77
$\text{Ag}^0 = \text{Ag}^+ + e$	0,80
$2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2e$	1,07
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	1,23
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,23
$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e$	1,34
$2\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 + 2e$	1,36
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e$	1,52
$2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$	1,78
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e$	1,80
$2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e$	2,01
$2\text{F} = \text{F}_2 + 2e$	2,87

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Третьяков Ю.Д., Тамм М.Е. Физико-химические основы неорганической химии. – М. АКАДЕМА, 2004.
2. Ахметов Н.С. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2002.
3. Угай Я.А. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1987.
4. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. – Л.: Химия, 1985.
5. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Васильева Г.И. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии. – Минск: Изд-во БГУ, 1982.
6. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по химии. – М.: Высшая школа, 1984.
7. Практикум по неорганической химии / под ред. В.И. Спицина – М.: Изд-во МГУ, 1984.
8. Николаева Р.Б. Неорганическая химия: учебное пособие в двух частях. Часть I. Теоретические основы химии. – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
9. Николаева Р.Б., Сайкова С.В. Неорганическая химия. Часть 2. Химия элементов и их соединений: учебное пособие в двух частях. Часть II. – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
10. Хомченко Г.П. Химия для подготовительного отделения вузов. – М.: Высшая школа, 1981.
11. Николаева Р. Б. Химия: учебное пособие для учащихся 8 класса. – Красноярск, Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
12. Николаева Р. Б. Химия: учебное пособие для учащихся 9 класса. Часть I. Термодинамика и кинетика. Растворы. Электрохимия. – Красноярск, Сибирский федеральный университет, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
13. Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. – М.: Иностран. лит., 1983.
14. Хомченко Г.П. Практикум по неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1980.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979.
16. Зайцев О.С. Задачи и вопросы по химии. М.: Химия, 1985.
17. Как назвать неорганические соединения по номенклатуре ИЮПАК? Ч.I: простые вещества, бинарные соединения, оксиды, гидроксиды, соли, оксокислоты, аддукты / под ред. Бокий Г.Б., Голубкова Н.А. // Журн. неорганической химии, 1990. Т.35, №8, С.2165–2172.
18. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – СПб.: Химия, 1994.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	5
Вводная часть	5
Номенклатура неорганических соединений ИЮПАК	5
Традиционные названия сложных соединений	9
Классификация неорганических веществ	10
Вопросы к семинару	11
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	12
Общие правила работы в химической лаборатории	12
Общие правила работы с химическими реактивами	12
Ядовитые и вредные вещества	13
Химические ожоги	14
Меры по предупреждению пожаров, возгораний и взрывов	17
Поражение электрическим током	18
Искусственное дыхание	19
Наружный массаж сердца	19
Меры первой помощи при кровотечениях от порезов	19
Меры предосторожности при мытье посуды	20
Вопросы к семинару	20
ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ	20
ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	21
Работа со стеклом и пробками	21
Взвешивание	23
Определение концентрации раствора. Фильтрование	24
Вопросы к семинару	25
ЭКВИВАЛЕНТ	25
Лабораторная работа «Определение мольной массы эквивалентов»	26
Вопросы к семинару	27
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА	27
Лабораторная работа «Приготовление растворов»	28
Вопросы к семинару	29
ТЕРМОХИМИЯ	29
Лабораторная работа «Определение тепловых эффектов»	30
Вопросы к семинару	32
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	33
Лабораторная работа «Равновесие»	33
Вопросы к семинару	35
СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	36
Лабораторная работа «Скорость химических реакций»	37
Вопросы к семинару	40
Вопросы к коллоквиуму I	40
Задачи к коллоквиуму I	41
РАСТВОРИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	42
Лабораторная работа «Растворимость и ПР»	45
Вопросы к семинару	47

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ	47
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ»	49
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ	50
МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	51
ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	53
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ»	55
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ	55
КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ.....	56
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ»	58
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ	59
РЕДОКС-ПРОЦЕССЫ	59
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОВР»	62
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ	63
ЭЛЕКТРОХИМИЯ	64
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»	67
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ	68
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	69
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КС»	72
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ	74
ВОПРОСЫ К КОЛЛОКВИУМУ II	75
МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ	75
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ»	79
ВОПРОСЫ К СЕМИНАРУ	80
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	84

Учебное издание

Раиса Борисовна Николаева

Алла Семеновна Казаченко

Практикум по неорганической химии, в двух частях. Часть 1.

Лицензия ЛР №030372 от 22.01.92

Редактор

Корректор

Компьютерная верстка

Подписано в печать _____. Формат 60 x 84 / 16.

Бумага тип.№3 Печать офсетная.

Усл.печ.л. Уч.-изд.л.

Тираж ____ экз. Заказ Цена договорная.

Редакционно-издательский центр Сибирского федерального университета.
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79