МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Е.И. Белкина, К.П. Чуглова

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие



Санкт-Петербург 2015 **Белкина Е.И., Чуглова К.П.** Общая и неорганическая химия: Учеб.-метод. пособие. – СПб.: Университет ИТМО; ИХиБТ, 2015. – 56 с.

Подготовлено в соответствии с программой по химии для бакалавров инженерно-технических (нехимических) направлений. Содержит краткие теоретические сведения о сущности лабораторных работ и методике их выполнения.

Пособие предназначено для студентов первого курса направлений 16.03.03, 23.03.03, 15.03.04, 15.03.02, 14.03.01, 18.03.02, 12.03.01, 12.03.02, 12.03.03, 12.03.05, 11.03.03, 27.03.04, 15.03.06, 16.03.01, 09.03.02.

Рецензент: кандидат хим. наук, доц. А.Н. Бландов

Рекомендовано к печати редакционно-издательским советом Института холода и биотехнологий



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной «5 – 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского vниверситета мирового уровня, предпринимательского типу, интернационализацию ориентированного направлений на всех деятельности.

[©] Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум является неотъемлемой частью химии. Плодотворное его выполнение возможно только при условии предварительной подготовки. Поэтому каждой лабораторной работе предшествует краткое теоретическое введение.

Лабораторный практикум состоит из двух групп работ. Выполняя лабораторные работы одной группы (реакции окисления-восстановления, действие кислот и щелочей на металлы и др.), студенты знакомятся со свойствами веществ через их внешние проявления. Выполнение лабораторных работ другой группы (определение массы металла, приготовление раствора хлорида натрия заданной концентрации, определение теплового эффекта и др.) представляет собой небольшое научное исследование с постановкой задачи, выполнением эксперимента и проверкой точности полученных результатов.

Студенты допускаются к работе в лаборатории лишь после ознакомления с правилами внутреннего распорядка. Все работы выполняются ими индивидуально.

Реактивы надо брать в количестве, указанном в описании. Склянки с реактивами следует закрывать пробкой и ставить на место. Избыток взятого реактива нельзя выливать обратно в склянку. Использованные реактивы следует выливать в раковину, пахучие вещества, а также кислоты и щелочи — в фарфоровые стаканы под тягой, ценные реактивы — в специальные сосуды.

Все работы, которые должны выполняться под тягой, запрещается производить на открытом лабораторном столе.

Для записи результатов опытов необходимо иметь лабораторный журнал (тетрадь с полями для замечаний преподавателя). Записи в журнале должны быть краткими и четкими. Необходимо отмечать условия проведения опыта и наблюдаемые при этом явления. Иногда надо зарисовать прибор, с помощью которого производился опыт. Прежде чем приступить к проведению следующего опыта, необходимо записать в журнале результаты предыдущего. По окончании каждой лабораторной работы журнал, в котором записаны результаты всех проведенных опытов, должен быть представлен преподавателю. Перед уходом из лаборатории студент сдает рабочее место и моет руки. При всех несчастных случаях следует немедленно обращаться к преподавателю.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. Теоретическая часть

Неорганические вещества по составу разделяются на одноэлементные (простые вещества — металлы и неметаллы), двухэлементные (бинарные соединения, такие, как Na_2S — сульфид натрия, CaC_2 — карбид кальция и др.) и многоэлементные. По общности химических свойств неорганические вещества можно разделить на оксиды, основания, кислоты и соли.

Оксиды — соединения элементов с кислородом. Название соединения состоит из слова «оксид» и названия элемента с указанием его валентности, если элемент образует не один оксид. Например, PbO — оксид свинца (II), PbO_2 — оксид свинца (IV), Al_2O_3 — оксид алюминия.

Оксиды подразделяются на основные, амфотерные и кислотные. Основные оксиды образуют металлы, относящиеся к s-элементам или d-элементам при проявлении последними наименьшей валентности. Эти оксиды взаимодействуют с кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, образуя соль. Некоторые из основных оксидов растворяются в воде с образованием щелочи. Реакции солеобразования основных оксидов:

- взаимодействие с кислотами: MnO + 2HC1 \Rightarrow MnCl₂ + H₂O
- взаимодействие с кислотными оксидами: $CuO + CO_2 \Rightarrow CuCO_3$
- взаимодействие с амфотерными оксидами:

$$Na_2O + BeO \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2BeO_2$$

Амфотерные оксиды образуют некоторые металлы, такие как Zn, A1, Cr, Sn и др. Если амфотерный оксид образует d-элемент, то он проявляет свою промежуточную степень окисления, например, Cr_2O_3 — оксид хрома (III), MnO_2 — оксид марганца (IV). Амфотерные оксиды реагируют с кислотами и основаниями, образуя соли

$$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 \Rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

 $Cr_2O_3 + 2KOH \xrightarrow{\text{сплавление}} 2KCrO_2 + H_2O$

Кислотные оксиды — это оксиды неметаллов и металлов побочных подгрупп с высокой валентностью (за исключением CdO, HgO). Примерами оксидов, проявляющих кислотные свойства, могут служить SO_2 — оксид серы (IV), Mn_2O_7 — оксид марганца (VII) и др. Кислотные оксиды образуют с водой кислоту, а с основаниями, основными и амфотерными оксидами — соль.

С точки зрения электролитической диссоциации, основания, кислоты и соли — электролиты, подразделяющиеся на сильные и слабые.

Основания образуют при диссоциации в качестве анионов только гидроксид-ионы, причем сильные основания диссоциируют полностью, а слабые – частично и ступенчато

$$Ba(OH)_2 \Rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
 сильный электролит $Cu(OH)_2 \Leftrightarrow CuOH^+ + OH^-$ слабый электролит $CuOH^+ \Leftrightarrow Cu^{2+} + OH^-$

Названия оснований при использовании традиционной номенклатуры аналогичны названиям оксидов. Например, $Cr(OH)_2$ — гидроксид хрома (П), KOH — гидроксид калия. Различают однокислотные (NaOH, NH₄OH), двухкислотные (Mg(OH)₂, Ca(OH)₂), трехкислотные (Ce(OH)₃ и др.) основания. Хорошо растворимые в воде основания называют щелочами. Они образуются щелочными и щелочноземельными металлами. Свойства оснований обусловлены наличием гидроксид-ионов, для которых характерны реакции с кислотами и кислотными оксидами

$$Ca(OH)_2 + 2HC1 \Rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

 $6NaOH + P_2O_5 \Rightarrow 2Na_3PO_4 + 3H_2O$

Растворимые основания взаимодействуют с солями

$$2NH_4OH + MgCl_2 \Longrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4C1$$

Кислоты образуют при диссоциации ионы водорода и анионы кислотного остатка

$$HC1 \Rightarrow H^+ + Cl^-$$
 сильный электролит

$$H_2SO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$$
 слабый электролит $HSO_3^- \Leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$

Кислоты бывают одноосновные (HNO₃, CH₃COOH), двухосновные (H₂CrO₄, H₂CO₃), трехосновные (H₃PO₄, H₃AsO₄). По химическому составу различают бескислородные (HC1, HBr, H₂S) и кислородсодержащие (HClO, H₂SO₄) кислоты. В традиционной номенклатуре названия первых образуются путем добавления слова «водородная» к названию соответствующего элемента, т. е. HCl — хлороводородная, H₂S — сероводородная кислоты. Названия кислородсодержащих кислот включают название элемента и число атомов элемента, образующего кислоту, а также суффикс, зависящий от степени окисления элемента. Например, H₂SO₄ — серная, H₂SO₃ — сернистая, H₂CrO₄ — хромовая, H₂Cr₂O₇ — дихромовая. Если элемент в одной и той же степени окисления образует несколько кислот, а не одну кислоту, то к названию кислоты с меньшим числом атомов кислорода и водорода добавляется приставка «мета», а с большим — «орто»: Н₃PO₄ — ортофосфорная, HPO₃ — метафосфорная кислоты.

Для кислот характерны реакции с основаниями, основными оксидами, солями и металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода,

$$2HNO_3 + Cu(OH)_2 \Rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$

 $2HNO_3 + CuO \Rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$
 $2HNO_3 + Na_2CO_3 \Rightarrow NaNO_3 + H_2CO_3$
 $2HCl + Zn \Rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$

Соли при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков

$$Na_2SO_4 \Rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

Различают следующие типы солей: средние, кислые и основные. Средние соли – продукты полного замещения ионов водорода кислоты на катионы металла

$$H_2SO_4 + Fe(OH)_2 \Rightarrow FeSO_4 + 2H_2O$$

Кислые соли — продукты неполного замещения ионов водорода многоосновной кислоты на катионы металла

$$2H_2SO_4 + Cu(OH)_2 \Rightarrow Cu(HSO_4)_2 + 2H_2O,$$

 $H_3PO_4 + NaOH \Rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

Превращение кислой соли в среднюю происходит при действии щелочи

$$NaH_2PO_4 + 2NaOH \Rightarrow Na_3PO_4 + 2H_2O$$

Основные соли — продукты неполного замещения гидроксидионов многоосновного основания на кислотный остаток

$$H_2SO_4 + 2Cu(OH)_2 \Rightarrow (CuOH)_2SO_4 + 2H_2O$$

Переход основной соли в среднюю происходит при действии соответствующей кислоты

$$(CuOH)_2SO_4 + H_2SO_4 \Rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$

При названии солей по традиционной номенклатуре применяют окончание «ид» для солей бескислородных кислот: KI — иодид калия, $CuBr_2$ — бромид меди (II). Для солей кислородсодержащих кислот применяют окончание «ат», если степень окисления элемента, образующего кислоту, наивысшая, и «ит» — в противном случае. Например, $FeSO_4$ — сульфат железа (II), $FeSO_3$ — сульфит железа (II). В названиях кислых солей используется слово «гидро», а основных — «гидроксо», например, $NaHCO_3$ — гидрокарбонат натрия, $A1(OH)_2C1$ — хлорид дигидроксоалюминия. Соли взаимодействуют с кислотами, основаниями, солями и некоторыми простыми веществами. При нагревании соли могут разлагаться на оксиды.

1.2. Экспериментальная часть

Опыт 1. Кислотные и щелочные свойства веществ

В одну пробирку налить 1-2 мл раствора хлороводородной кислоты, в другую — 1-3 мл раствора щелочи (Na(OH)). Опустить в пробирку индикаторные бумажки. Какой цвет они приобретают? Записать наблюдения и выводы.

Опыт 2. Получение и свойства гидроксидов Fe(II), Ni(II), Al(III)

В пробирку насыпать небольшое количество (на кончике лопаточки) $FeSO_4$, налить 2 мл воды, растворить соль; во вторую пробирку налить 2-3 мл раствора $NiSO_4$; в третью пробирку налить 2-3 мл раствора $Al_2(SO_4)_3$. В первые две пробирки добавить такой же объем щелочи; к раствору соли алюминия щелочь добавлять по каплям до образования осадка гидроксида. Обратите внимание на цвет осадков.

Содержимое каждой пробирки разделить на две части. К одной из них прилить раствор кислоты, к другой — щелочи. Сделать вывод о характере гидроксидов, написать все уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 3. Получение малорастворимых солей

В две пробирки налить по 1-2 мл раствора хлорида бария и добавить в первую пробирку 1-2 мл раствора сульфата натрия; во вторую — 1-2 мл раствора нитрата серебра. Наблюдать образование осадков. Обратить внимание на характер осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 4. Получение гидроксида Co(II) и основной соли Co(II)

В пробирку налить 3 мл раствора $CoCl_2$ и к нему прибавлять по каплям раствор щелочи до образования осадка основной соли кобальта. Обратить внимание на цвет осадка. Затем в эту пробирку добавить избыток раствора щелочи (3 мл) до образования осадка гидроксида кобальта (II). Обратить внимание на цвет осадка. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Опыт 5. Получение кислых солей фосфорной кислоты

В три пробирки налить по 1-2 мл раствора хлорида кальция. Добавить в первую пробирку 1-2 мл раствора фосфата натрия (Na_3PO_4); во вторую – гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4); в третью – дигидрофосфата натрия (NaH_2PO_4). Написать уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах. Сделать вывод о растворимости кальциевых солей фосфорной кислоты.

Опыт 6. Вытеснение слабой кислоты более сильной

В пробирку налить 1-2 мл раствора карбоната натрия. Добавить такой же объем хлороводородной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ С ЗАДАННОЙ МАССОВОЙ ДОЛЕЙ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА

2.1. Теоретическая часть

Водные растворы хлоридов натрия, кальция, магния, а также их смеси используют в качестве промежуточных хладоносителей, которые переносят тепло от охлаждаемого объекта к хладагенту холодильной машины. Эти же хладоносители используют в химической, нефтехимической и других отраслях промышленности для охлаждения реакционных сред или конденсации низкокипящих продуктов.

Основным показателем, определяющим температурный интервал, в пределах которого возможно использование вещества в качестве хладоносителя, является температура его замерзания, зависящая от концентрации раствора.

Раствором называется однородная система, состоящая из двух или большего числа химически индивидуальных веществ (компонентов). Концентрация раствора — это способ выражения относительного содержания компонентов. Один из компонентов раствора условно называется растворителем, а остальные — растворенными веществами.

В неорганической химии для жидких бинарных растворов чаще всего используются следующие способы выражения содержания растворённого вещества, или концентрации:

1. **Процентная**. ω — число граммов растворенного вещества, которое содержится в 100 г раствора (%).

- **2. Молярная.** C_{M} число моль растворенного вещества в 1 л раствора (моль/л).
- 3. Молярная концентрация эквивалента (нормальность). $C_{\rm H}$ число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль/л).
- 4. **Моляльная.** C_m число моль растворенного вещества, которое приходится на 1 кг растворителя (моль/кг).

Для того чтобы выразить перечисленные концентрации через характеристики компонентов раствора, введем следующие обозначения:

т – масса раствора, г;

 m_1 – масса растворителя, г;

 m_2 – масса растворенного вещества, г;

 ρ – плотность раствора, г/мл;

V – объем раствора, мл или см³;

 v_2 – число моль растворенного вещества;

 M_2 – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

 v_2^3 – число эквивалентов растворенного вещества;

 M_2^9 — эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль.

Между указанными величинами имеют место простые соотношения.

Объем, в отличие от массы, изменяется при образовании раствора. Это означает, что конечный объем V не равен сумме объемов компонентов $V_1 + V_2$ до смешения.

С учетом введенных обозначений можно написать следующие формулы для вычисления концентраций:

$$\omega = 100 \frac{m_2}{m};$$

$$C_{M} = 1000 \frac{v_2}{V};$$

$$C_{H} = 1000 \frac{v_2^{9}}{V};$$

$$C_{M} = 1000 \frac{v_2^{9}}{V};$$

2.2. Экспериментальная часть

Раствор с заданной массовой долей растворенного вещества в предлагаемой работе готовят из концентрированного раствора. Для нахождения объема исходного раствора NaCl необходимы данные по плотности.

Плотность раствора определяется ареометром. По плотности находят концентрацию раствора соли из табл. 1.

Таблица 1
Плотность раствора NaCl при 20 °C

ω, %	ρ, г/мл	ω, %	ρ, г/мл
1	1,005	14	1,101
2	1,012	16	1,116
4	1,027	18	1,132
6	1,041	20	1,148
8	1,056	22	1,164
10	1,071	24	1,180
12	1,086	26	1,197

Если измеренное значение плотности окажется между двумя значениями в таблице, то значение массовой доли растворенного вещества находят методом интерполяции по формуле

$$\omega^{B} = \omega' + \frac{(\omega'' - \omega')(\rho - \rho')}{(\rho'' - \rho')},$$

где $\omega^{\rm B}$ — массовая доля растворенного вещества в исследуемом растворе; ρ — плотность этого раствора; ρ'' — ближайшее табличное значение плотности, большее, чем ρ ; ω' — массовая доля растворенного вещества в растворе, соответствующая плотности ρ' ; ω'' — массовая доля растворенного вещества в растворе, соответствующая плотности ρ'' ; ρ' — ближайшее табличное значение плотности, меньшее, чем ρ .

Если необходимо найти плотность раствора по заданной концентрации, расчет производится по формуле

$$\rho^{A} = \rho' + \frac{(\rho'' - \rho')(\omega - \omega')}{(\omega'' - \omega')}.$$

Пример расчета

Какой объем воды и какой объем раствора хлорида натрия с массовой долей растворенного вещества $\omega^B=20,3~\%$ и плотностью $\rho^B=1,148~\text{г/мл}$ потребуются для приготовления 250 мл (V^A) раствора NaCl с массовой долей растворённого вещества $\omega^A=11,5~\%$ и плотностью $\rho^A=1,082~\text{г/мл}$?

Значения массы округлить до десятых долей грамма, значения объема – до десятых долей миллилитра.

1. Зная плотность ρ^A , находим массу раствора m^A

$$m^A = V^A \rho^A = 250 \cdot 1,082 = 270,5 \text{ r.}$$

2. Находим массу растворенного вещества

$$m = \frac{m^A \omega^A}{100} = \frac{11,5 \cdot 270,5}{100} = 31,1 \text{ r.}$$

3. Рассчитываем массу концентрированного раствора NaCl $m^{\rm B}$ с массовой долей растворенного вещества $\omega^{\rm B}$

$$m^{B} = \frac{m}{\omega^{B}} 100 = \frac{31,1}{20,3} 100 = 153,2 \,\Gamma.$$

4. Рассчитываем объем концентрированного раствора NaCl $V^{\rm B}$

$$V^{B} = \frac{m^{B}}{\rho^{B}} = \frac{153,2}{1,150} = 133,2$$
 мл.

5. Находим объем воды $V({\rm H_2O})$, считая её плотность равной 1 г/мл,

$$V(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{\rho(H_2O)} = \frac{m^A - m^B}{\rho(H_2O)} = \frac{270,5 - 153,2}{1} = 117,3 \text{ мл.}$$

Порядок выполнения работы

- 1. Получите у преподавателя численные значения V^{A} и ω^{A} .
- 2. Измерьте плотность исходного раствора NaCl. Для этого налейте в цилиндр емкостью 250 мл 120–130 мл раствора хлорида натрия. Затем осторожно опустите в раствор ареометр, не выпуская его из рук, пока он не коснется дна цилиндра. Запишите показание ареометра. Черта шкалы ареометра, совпадающая с мениском раствора, показывает его плотность. Затем по таблице найдите массовую долю растворенного вещества в исходном растворе ω^B .
- 3. Приготовьте раствор хлорида натрия заданной концентрации ω^A . Сначала рассчитайте объемы концентрированного раствора NaCl V^B и воды $V(H_2O)$, необходимые для приготовления заданной массы раствора m^A . Затем с помощью цилиндра отмерьте необходимый объем воды и перенесите его в стакан, предназначенный для приготовления раствора. Сухим цилиндром отмерьте объем исходного раствора NaCl и влейте в стакан с водой. Перемещайте раствор стеклянной палочкой; цилиндр, с помощью которого отмеряем исходный раствор NaCl, ополосните частью приготовленного раствора, затем добавьте его к остальному раствору и хорошо перемещайте.

$$\Delta = \left| \begin{array}{c} \omega^A - \omega^A_{_{\mathfrak{HCH}}} \end{array} \right|;$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{\omega^{A}}$$
.

5. Используя значения $\rho_{\text{эксп}}^{A}$ и $\omega_{\text{эксп}}^{A}$, рассчитайте молярную и моляльную концентрации хлорида натрия в приготовленном растворе:

$$C_{M} = \frac{10\omega_{_{_{_{3KC\Pi}}}}^{A} \rho_{_{_{3KC\Pi}}}^{A}}{M};$$

$$C_{\rm m} = \frac{\omega_{\rm skc II}^{\rm A} 1000}{M(100 - \omega_{\rm skc II}^{\rm A})}.$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ТЕРМОХИМИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

3.1. Теоретическая часть

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Первые называются экзотермическими, вторые – эндотермическими. Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянных температуре и давлении, равен изменению энтальпии ΔH . В экзотермических процессах энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$), в эндотермических – увеличивается ($\Delta H > 0$).

Уравнения химических реакций, в которых приводятся информация об агрегатном состоянии веществ и их тепловой эффект, называются термохимическими. Так, например, запись

$$3H_2(\Gamma) + N_2(\Gamma) = 2NH_3(\Gamma); \ \Delta H_{298}^{\circ} = -92,4$$
кДж

означает, что при образовании двух моль газообразного аммиака из газообразных водорода и азота при стандартных давлении и температуре выделяется 92,4 кДж теплоты.

Анализ результатов измерения тепловых эффектов реакций растворенных в воде веществ свидетельствует о том, что их взаимодействие можно свести к процессам типа реакции нейтрализации, описываемой термохимическим уравнением

$$H^{+}(p) + OH^{-}(p) = H_2O(ж); \ \Delta H_{298}^{\circ} = -55,793 \ кДж/моль$$

тепловой эффект которой не зависит от природы аниона сильной кислоты и катиона сильного основания, растворимого в воде (ще-

лочи). Это допущение справедливо при условии полной диссоциации обоих реагентов в бесконечно разбавленных растворах взаимодействующих веществ.

Целью лабораторной работы является экспериментальное определение теплового эффекта реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием.

Тепловой эффект определяется опытным путем с помощью калориметра. Простейший калориметр представляет собой сосуд, заполненный веществом с известной теплоемкостью и окруженный оболочкой из плохо проводящего теплоту материала. В данной работе в качестве калориметра применяется стакан емкостью 0,3 л. Он помещен в стакан емкостью 0,5 л. Воздушный зазор между стенками стаканов уменьшает потерю теплоты. При отсутствии теплообмена между калориметром и окружающей средой выделившаяся теплота расходуется на нагревание внутреннего стакана калориметра и заполняющего его раствора. Количество теплоты связано с изменением температуры соотношением:

$$q = \Delta t (m_1 c_1 + m_2 c_2),$$

где Δt — изменение температуры, °C; m_1 — масса калориметрического стакана, кг; m_2 — масса раствора, кг; c_1 — удельная теплоемкость стекла, 0,75 кДж/(К·кг); c_2 — удельная теплоемкость раствора, принимаемая равной удельной теплоемкости воды, 4,18 кДж/(К·кг).

3.2. Экспериментальная часть

Цилиндром с надписью H_2SO_4 отмерьте 100 мл 1 М раствора серной кислоты. Жидкость вылейте во внутренний калориметрический стакан, масса которого указана на его наружной стенке. Термометром измерьте температуру раствора. Значение запишите. Термометр ополосните и обсущите фильтровальной бумагой.

Цилиндром с надписью NaOH отмерьте 100 мл 1 М раствора гидроксида натрия. Термометром измерьте температуру раствора. Значение запишите. Термометр ополосните и обсущите фильтровальной бумагой.

Среднее значение температуры растворов кислоты и щелочи считайте начальной температурой системы t_1 .

Раствор щелочи вылейте во внутренний стакан калориметра. Осторожно перемешайте жидкость и отметьте ее конечную (максимальную) температуру t_2 .

Рассчитайте количество теплоты q, выделившейся в процессе нейтрализации 0,1 моль двухосновной кислоты, равным ему числом моль однокислотного основания, содержавшегося в 0,1 л раствора с концентрацией, равной 1 моль/л. Помните о том, что масса раствора образовавшейся кислой соли равна сумме масс растворов кислоты и основания и приблизительно равна 0,2 кг.

Рассчитайте тепловой эффект реакции нейтрализации

$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$$
,

равный количеству теплоты, выделившейся при взаимодействии одного моль растворенной в воде сильной кислоты с одним моль растворенного сильного основания. Очевидно, что тепловой эффект реакции

$$\Delta H = -10q$$
.

Знак "-" свидетельствует о выделении теплоты.

Рекомендации по составлению отчета

- 1. Приведите значения начальной и конечной температур системы.
- 2. Приведите формулу для расчета количества выделившейся теплоты q, обозначения величин m_1 , m_2 , c_1 и c_2 и их численные значения. Приведите значение количества теплоты, выделившейся в калориметре.
- 3. Приведите значение теплового эффекта реакции нейтрализации ΔH .
- 4. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности измерений. Приведите их численные значения.

$$\Delta = |\Delta H - \Delta H_{\text{эксп.}}|;$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{\Delta H}.$$

5. Напишите термохимическое уравнение реакции нейтрализации в молекулярной и ионной формах.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

РАСЧЕТ И ИЗМЕРЕНИЕ ВОДОРОДНОГО И ГИДРОКСИЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЕЙ

4.1. Теоретическая часть

Характер среды в растворах определяется концентрацией водородных ионов и гидроксид-ионов. Растворы, в которых концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы, называются нейтральными.

Вместо концентраций H^+ и OH^- используют их десятичные логарифмы, взятые с обратными знаками. Эти величины обозначаются символами pH и pOH и называются соответственно водородным и гидроксильным показателями

$$pH = -lg[H^+], pH = -lg[OH^-].$$

При 25 °C pH + pOH = 14. При этой температуре в нейтральных растворах pH = 7, в кислых pH < 7, в щелочных pH > 7.

Для вычисления значений рН и рОН концентрации H^+ и OH^- ионов выражаются в моль на литр (для одноосновных кислот и однокислотных оснований).

Расчет значений рН и рОН слабых и сильных электролитов производится по-разному.

Для слабых электролитов равновесие в растворе между молекулами и ионами описывается константой диссоциации. Для слабого электролита уксусной кислоты с концентрацией $C_{\rm M}$ уравнение диссоциации и выражение константы диссоциации выглядят следующим образом:

$$CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$K = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Концентрация [Н⁺] вычисляется по формуле

$$[H^+] = \sqrt{KC_{M}}.$$

Для решения задач часто используется соотношение

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_{\rm M}}},$$

где α – степень диссоциации.

Для слабого основания NH₄OH уравнение диссоциации и соответствующие соотношения выглядят следующим образом:

$$NH_4OH \Leftrightarrow OH^- + NH_4^+$$

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]};$$

$$[OH^-] = \sqrt{KC_M},$$

где $C_{\rm M}$ – молярная концентрация основания.

Приведенные уравнения справедливы для одноосновных кислот и однокислотных оснований в том случае, если $K < 1 \cdot 10^{-4}$.

На концентрацию ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворах слабых электролитов сильное влияние оказывают добавки одноименных ионов (солей с одноименным ионом). При добавлении в растворы слабых электролитов одноименных ионов концентрации ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ резко уменьшаются. Из константы диссоциации уксусной кислоты можно написать

$$K$$
 [CH₃COOH] = [H⁺][CH₃COO⁻]

В левой части этого соотношения находятся постоянные величины. Из рассмотрения правой части соотношения следует, что при увеличении в растворе концентрации одноименных анионов $\mathrm{CH_3COO}^-$ значение $\mathrm{[H^+]}$ должно уменьшаться.

Приведенные соотношения используются при вычислении значений $[H^+]$ и $[OH^-]$ ионов при добавлении одноименных ионов.

Для сильных электролитов состояние ионов в растворах описывается их активностью, т. е. условной (эффективной) концентрацией ионов, в соответствии с которой они действуют в химических процессах. Активность иона "a" (моль/л) связана с его аналитической концентрацией в растворе $C_{\rm M}$ соотношением

$$a = f C_{M}$$

где f — коэффициент активности иона.

Коэффициенты активности зависят от заряда иона и ионной силы раствора I, которая равна

$$I=0.5\Sigma C_i z_i^2$$
.

Коэффициенты активности ионов в растворе с ионной силой I вычисляются по приближенному уравнению

$$\lg f = -0.5 \ z_i^2 \ \sqrt{I}$$
.

Значения pH и pOH в растворах сильных электролитов вычисляются как

$$pH = -lg \ a(H^+)$$
 и $pOH = -lg \ a(OH^-)$.

4.2. Экспериментальная часть

Целью работы является закрепление навыков вычисления значений рН и рОН слабых и сильных электролитов и ознакомление с методами измерения этих величин.

В работе для измерения pH используются растворы индикаторов — фенолфталеина и метилоранжа и полоски универсальной индикаторной бумаги. Раствор фенолфталеина окрашивается в малиновый цвет при значениях pH > 8-9, при pH < 8 он имеет слабо-розовую окраску или бесцветен. Раствор метилоранжа имеет желтый цвет в растворах с pH > 3,5 и оранжево-красную окраску при pH < 3,5. Полоски индикаторной бумаги окрашиваются в оранжево-красный цвет в кислых растворах и приобретают сине-зеленую окраску в щелочной среде.

Опыт 1. Измерение рН растворов слабых электролитов

В стаканчик или колбу налейте 50 мл 01 М раствора CH_3COOH , в другой стаканчик налейте 50 мл 0.01 М раствора NH_4OH . Измерьте pH растворов в обоих стаканчиках с помощью индикаторной бумаги.

Добавьте в раствор $CH_3COOH\ 3$ капли раствора метилоранжа, а в стаканчик с раствором $NH_4OH\ -\ 3$ капли фенолфталеина. По окраске растворов и индикаторной бумаги сделайте вывод о кислотности среды.

Добавьте к раствору CH_3COOH с метилоранжем примерно 100 мг ацетата натрия (на кончике шпателя) и перемешайте раствор. К раствору NH_4OH с фенолфталеином добавьте примерно 100 мг хлорида аммония (на кончике шпателя). Измерьте pH растворов с помощью индикаторной бумаги.

Отметьте характер изменения окраски растворов и индикаторной бумаги и сделайте вывод о влиянии на значение рН слабых кислот и оснований добавок одноименных ионов.

Опыт 2. Измерение рН растворов сильных электролитов.

В стаканчик или колбу налейте 50 мл 0,01 М раствора HCl. В другой стаканчик налейте 50 мл 0,01 М раствора NaOH. Измерьте рН растворов в обоих стаканчиках с помощью индикаторной бумаги.

Добавьте в 0.01 М раствор HCl 3 капли раствора метилоранжа, а в стаканчик с NaOH - 3 капли фенолфталеина. По окраске растворов и индикаторной бумаги сделайте вывод о кислотности обоих растворов.

Добавьте в оба стаканчика примерно по 100 мг хлорида натрия (на кончике шпателя) и перемешайте растворы. Измерьте рН растворов с помощью индикаторной бумаги. По окраске растворов и индикаторной бумаги сделайте вывод о влиянии добавок одноименных ионов на значения рН сильных электролитов.

4.3. Расчетная часть

В соответствии с заданием, выданным преподавателем (табл. 2 или табл.3), провести расчет значений рН:

- 1 растворов СН₃СООН или НСl;
- растворов кислот с добавлением солей, содержащих одноименный ион (CH₃COOH + CH₃COONa) и (HCl + NaCl).

- 2 растворов NH₄OH или NaOH;
- растворов оснований с добавлением солей, содержащих одноименный ион (NH₄OH + NH₄Cl) и (NaOH + NaCl).

Примеры расчета приведены в тексте.

На основании полученных данных сделать выводы о влиянии одноименного иона на рН растворов сильного и слабого электролитов. Сопоставить расчетные данные с экспериментально наблюдаемыми значениями рН и сделать вывод об их соответствии.

Варианты задач

Таблица 2

№	Концентрация	Концентрация	Macca	Macca
вар.	и объем СН ₃ СООН	и объем NaOH	CH ₃ COONa, мг	NaCl, мг
1	50 мл 0,03 М	50 мл 0,03 М	90	90
2	100 мл 0,05 М	100 мл 0,05 М	110	110
3	100 мл 0,04 М	100 мл 0,04 М	95	95
4	90 мл 0,03 М	90 мл 0,03 М	90	90
5	50 мл 0,06 М	50 мл 0,06 М	80	80
6	50 мл 0,07 М	50 мл 0,07 М	100	100
7	60 мл 0,075 М	60 мл 0,075 М	115	115
8	100 мл 0,08 М	100 мл 0,08 М	120	120

Таблица 3

$N_{\overline{0}}$	Концентрация	Концентрация	Macca	Macca
вар.	и объем NH ₄ OH	и объем HCl	NH ₄ Cl, мг	NaCl, мг
9	50 мл 0,03 М	50 мл 0,03 М	90	90
10	100 мл 0,04 М	100 мл 0,04 М	95	95
11	100 мл 0,05 М	100 мл 0,05 М	110	110
12	90 мл 0,03 М	90 мл 0,03 М	90	90
13	50 мл 0,06 М	50 мл 0,06 М	80	80
14	50 мл 0,07 М	50 мл 0,07 М	100	100
15	60 мл 0,075 М	60 мл 0,075 М	115	115
16	100 мл 0,08 М	100 мл 0,08 М	120	120

Схемы расчета

І. Слабые электролиты

CH₃COOH

1. Уравнение диссоциации

 $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

2. Выражение константы диссоциации

$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

3. Концентрация ионов водорода

$$[H^+] = \sqrt{K_{\Lambda} \cdot C_{K}}$$
 (моль/л)

4.
$$pH_{(1)} = -lg[H^+]$$

CH₃COOH + CH₃COONa

1. Расчет молярной концентрации ацетата натрия

$$C_{\mathrm{M}}(\mathrm{coли}) = rac{m_{_{\mathrm{coли}}}}{M_{_{\mathrm{coли}}} \cdot \mathrm{V}} \ (\mathrm{моль/л})$$

 $M(CH_3COONa) = 82$ г/моль

2. Расчет концентрации ионов водорода

$$[H^+] = rac{K_{\mathcal{I}} \cdot C_{\mathcal{K}}}{C_{M(conu)}}$$
 (моль/л)

- 3. $pH_{(2)} = -lg[H^+]$
- 4. Изменение pH раствора слабого электролита в присутствии одноименного иона

$$\Delta pH = pH_{(2)} - pH_{(1)}$$

NH₄OH

1. Уравнение диссоциации

 $NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$

2. Выражение константы диссоциации

$$K_{IJ} = \frac{[OH^{-}][NH_{4}^{+}]}{[NH_{4}OH]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

3. Концентрация гидроксильных ионов

$$[OH^-] = \sqrt{K_{\mathcal{I}} \cdot C_{OCH}} \ (MOJIS/JI)$$

4.
$$pOH_{(1)} = -lg[OH]$$

5. $pH_{(1)} = 14 - pOH_{(1)}$

$$NH_4OH + NH_4Cl$$

1. Расчет молярной концентрации хлорида аммония

$$C_{M}(\text{соли}) = \frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}} \cdot V} \text{ (моль/л)}$$

 $M(NH_4Cl) = 53,5$ г/моль

2. Расчет концентрации гидроксильных ионов

$$[OH^-] = rac{K_{\mathcal{I}} \cdot C_{OCH}}{C_{M(corm)}}$$
 (моль/л)

- 3. $pOH_{(2)} = -lg[OH^{-}]$
- 4. $pH_{(2)} = 14 pOH_{(2)}$
- 5. Изменение pH раствора слабого электролита в присутствии одноименного иона

$$\Delta pH = pH_{(1)} - pH_{(2)}$$

П. Сильные электролиты

HCl

1. Расчет ионной силы раствора

$$\mu = 0.5 (C_{H^+} Z^2_{H^+} + C_{Cl^-} Z^2_{Cl^-})$$

$$C_{\text{H+}} = C_{\text{Cl-}} = C_{\text{HCl}}$$

2. Коэффициент активности f_{H+} находят по справочным таблицам для рассчитанного значения ионной силы или по приближенному уравнению Дебая—Гюккеля

$$lgf_{H^+} = \text{-} \ 0.5z^2_{\ H^+} \sqrt{\mu}$$

3. Расчет активности ионов водорода

$$a_{H^+} = f_{H^+} C_{HCl}$$

4.
$$pH_{(1)} = -lga_{H+}$$

HCl + NaCl

1. Расчет молярной концентрации хлорида натрия

$$C_{\text{M}}(\text{соли}) = \frac{m_{_{\text{соли}}}}{M_{_{\text{соли}}} \cdot V} \text{ (моль/л)}$$

$$M(NaCl) = 58,5 г/моль$$

2. Расчет ионной силы раствора с учетом концентраций ионов кислоты и соли

$$\mu = 0.5 \cdot (C_{H^+} \cdot Z^2_{H^+} + C_{Cl^-} \cdot Z^2_{Cl^-} + C_{Na^+} \cdot Z^2_{Na^+} + C_{Cl^-} \cdot Z^2_{Cl^-})$$

3. Коэффициент активности f_{H+} находят по справочным таблицам для рассчитанного значения ионной силы или по приближенному уравнению Дебая–Гюккеля

$$lgf_{H+} = -0.5z^2_{H+}\sqrt{\mu}$$

4. Расчет активности ионов водорода

$$a_{H^+} = f_{H^+} C_{HCl}$$

5.
$$pH_{(2)} = -lga_{H+}$$

6. Изменение pH раствора сильного электролита в присутствии одноименного иона

$$\Delta pH = pH_{(2)} - pH_{(1)}$$

NaOH

1. Расчет ионной силы раствора

$$\mu = 0.5 (C_{Na+} Z_{Na+}^2 + C_{OH-} Z_{OH-}^2)$$

$$C_{\text{Na+}} = C_{\text{OH-}} = C_{\text{NaOH}}$$

2. Коэффициент активности f_{OH} находят по справочным таблицам для рассчитанного значения ионной силы или по приближенному уравнению Дебая—Гюккеля

$$lgf_{OH} = -0.5z_{OH}^2 \sqrt{\mu}$$

3. Расчет активности гидроксильных ионов

$$a_{OH\text{-}} = f_{OH\text{-}} C_{NaOH}$$

4.
$$pOH_{(1)} = -lga_{OH-}$$

5.
$$pH_{(1)} = 14 - pOH_{(1)}$$

NaOH + NaCl

1. Расчет молярной концентрации хлорида натрия

$$C_{M}(\text{соли}) = \frac{m_{\text{соли}}}{M_{\text{соли}} \cdot V} \text{ (моль/л)}$$

$$M(NaCl) = 58,5 г/моль$$

2. Расчет ионной силы раствора с учетом концентраций ионов основания и соли

$$\mu = 0.5 \cdot (C_{Na+} \cdot Z_{Na+}^2 + C_{OH-} \cdot Z_{OH-}^2 + C_{Na+} \cdot Z_{Na+}^2 + C_{Cl-} \cdot Z_{Cl-}^2)$$

3. Коэффициент активности f_{OH-} находят по справочным таблицам для рассчитанного значения ионной силы или по приближенному уравнению Дебая–Гюккеля

$$lgf_{OH-}=\text{-}\ 0.5z^2_{OH-}\sqrt{\mu}$$

4. Расчет активности гидроксильных ионов

$$a_{OH-} = f_{OH-} C_{NaOH}$$

- 4. $pOH_{(2)} = -lga_{OH-}$
- 5. $pH_{(2)} = 14 pOH_{(2)}$
- 6. Изменение pH раствора сильного электролита в присутствии одноименного иона

$$\Delta pH = pH_{(2)} - pH_{(1)}$$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

5.1. Теоретическая часть

Химические реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних ионов, атомов или молекул к другим, называются окислительно-восстановительными.

Согласно электронной теории, окислением называют процесс отдачи электронов, а восстановлением — процесс их присоединения. Вещества, присоединяющие электроны, являются окислителями, а вещества, отдающие электроны, — восстановителями.

Таким образом, окисление-восстановление сводится к переходу электронов от восстановителей к окислителям. Этот процесс сопряженный: окисление происходит лишь в том случае, если в системе имеется другое вещество, которое при этом восстанавливается, т. е. способно принимать электроны. Количество же последних в системе остается неизменным.

Характерной особенностью окислительно-восстановительных реакций является изменение степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ. В процессе реакции степень окисления элемента-восстановителя повышается, а элемента-окислителя — понижается. Элементы с максимальным значением степени окисления могут только восстанавливаться, так как их атомы способны лишь принимать электроны. Так, сера в серной кислоте и ее солях

достигает максимального значения степени окисления (+6) и не способна более отдавать электроны. Напротив, элементы, имеющие минимальное значение степени окисления, могут только окисляться, поскольку их атомы способны лишь отдавать электроны. Сера в сероводороде и сульфидах имеет минимальное значение степени окисления (-2) и не способна более к присоединению электронов. Таким образом, соединения, имеющие в своем составе атомы элементов с крайними значениями степеней окисления, ведут себя однозначно: одни могут быть только окислителями, другие – только восстановителями.

Каждая окислительно-восстановительная система $Ox + ze \Leftrightarrow Red$ характеризуется стандартным электродным потенциалом ϕ° , называемым также окислительно-восстановительным или редокспотенциалом. При этом Ox означает окисленную формулу вещества, Red — восстановленную форму. Чем больше алгебраическая величина ϕ° , тем более энергичным окислителем является окисленная форма вещества и, напротив, чем меньше ϕ° , тем более энергичным восстановителем является восстановленная форма вещества. Так, системы $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ и Fe^{3+}/Fe^{2+} имеют следующие значения стандартных электродных потенциалов:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O, \quad \phi^{\circ} = +1,36 \text{ B}$$

 $Fe^{3+} + e \Leftrightarrow Fe^{2+}; \qquad \qquad \phi^{\circ} = +0,77 \text{ B}.$

Из сравнения ϕ° представленных систем следует, что ион $Cr_2O_7^{2-}$ является более энергичным окислителем, чем ион Fe^{3+} и, следовательно, в реакции, где принимают участие указанные частицы, дихромат-ион будет окислять катион Fe^{2+} .

Электродный потенциал ф определяется по уравнению Нернста

$$\phi_{Ox/Red} = \phi_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{RT}{zF} ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где a_{Ox} и a_{Red} — соответственно активности окисленной и восстановленной формы вещества; z — число электронов, принимающих участие в электродном процессе.

В разбавленных растворах можно принять, что активность равна аналитической концентрации $a \approx C_M$. При $a_{Ox} = a_{Red} = 1$ моль/л электродный потенциал равен стандартному.

Направление реакции окисления-восстановления можно определить по знаку ее напряжения (или электродвижущей силы – ЭДС) E°

$$E^{\circ} = \varphi_{Ox}^{\circ} - \varphi_{Red}^{\circ}$$
.

Для реакции $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$ значение $E^{\circ} = 1,36 - 0,77 = 0,59$ В.

Если $E^{\circ} > 0$, то равновесие процесса сдвинуто в сторону образования продуктов реакции, если $E^{\circ} < 0$ – в сторону образования исходных веществ.

ЭДС окислительно-восстановительной реакции связана с константой равновесия уравнением

$$K = 10^{\frac{E^{\circ} z}{0.059}},$$

из которого следует, что для данной реакции $K = 10^{60}$, а это значит, что равновесие процесса практически нацело сдвинуто слева направо.

Соединения, содержащие элемент с промежуточной степенью окисления, могут вести себя двояко: присоединять электроны и отдавать их. Их поведение определяется величиной ф° вещества, с которым они взаимодействуют, а также условиями и характером среды, в которой протекает реакция.

Азотистая кислота и ее соли нитриты являются восстановителями по отношению к сильным окислителям (KMnO₄, KClO₃, $K_2Cr_2O_7$) и окислителями по отношению к сильным восстановителям (H₂S, HI). Аналогично ведет себя и пероксид водорода. В щелочной среде при взаимодействии с ионом Cr^{3+} он проявляет свойства окислителя (опыт 5)

$$H_2O_2 + 2e \Leftrightarrow 2OH^-, \varphi^o = +0.88 B.$$

При взаимодействии с перманганатом калия в кислой среде H_2O_2 проявляет свойства восстановителя (опыт 6)

$$O_2 + 2H^+ + 2e \iff H_2O_2, \quad \varphi^{\circ} = +0.68 \text{ B}.$$

Окислительная способность вещества в значительной мере зависит от рН среды, в которой протекает реакция. Перманганат калия является наиболее энергичным окислителем в кислой среде (опыты 2 и 6).

$$MnO_{4}^{-} + 8H^{+} + 5e \Rightarrow Mn^{2+} + 4H_{2}O, \quad \varphi^{\circ} = +1,51B.$$

При переходе к нейтральной среде окислительная способность уменьшается (опыт 7)

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \Rightarrow MnO_2 + 4OH^-, \quad \varphi^{\circ} = +0.60 \text{ B}.$$

Водные растворы сульфата железа (II) применяются как восстановители (опыт 1). Железный купорос окисляется даже в сухом виде. Вместо него в качестве восстановителя применяют более устойчивый сульфат железа (II) — аммония $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, называемый солью Мора.

При составлении молекулярно-ионных схем окислительно-восстановительных реакций следует руководствоваться ионно-электронным методом. В качестве примера приведем уравнение реакции окисления нитрита калия дихроматом калия в кислой среде

$$KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \Longrightarrow KNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Ионно-электронная схема имеет вид:

$${\rm Cr_2O_7^{2-}} + 14{\rm H}^+ + 6e \Leftrightarrow 2{\rm Cr}^{3+} + 7{\rm H_2O} -$$
 процесс восстановления, окислитель

 $NO_2^- + H_2O - 2e \Leftrightarrow NO_3^- + 2H^+$ – процесс окисления, восстановитель

Суммируя эти две полуреакции, получаем молекулярно-ионное уравнение

$$3NO_{2}^{-} + Cr_{2}O_{7}^{2-} + 8H^{+} \Leftrightarrow 3NO_{3}^{-} + 2Cr^{3+} + 4H_{2}O$$

Уравнение реакции в молекулярной форме

$$3KNO_2 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \Leftrightarrow 3KNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O_3 + K_2SO_4 + 4H_2O_3 + K_2SO_4 + K_2SO_5 + K_2SO_5$$

При выводе молекулярно-ионных уравнений окислительновосстановительных реакций следует помнить, что малорастворимые, малодиссоциирующие и газообразные соединения необходимо записывать в молекулярной форме.

5.2. Экспериментальная часть

Опыт 1. Взаимодействие растворов дихромата калия и сульфата железа (II) в кислой среде

В пробирку к 1 мл раствора дихромата калия прилить 1 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и 1 мл свежеприготовленного раствора соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, содержащего ионы Fe^{2+} . Изменение окраски раствора из оранжевой в зеленую указывает на восстановление $Cr_2O_7^{2-}$ в Cr^{3+} ; при этом ион Fe^{2+} окисляется в ион Fe^{3+} .

Взаимодействие веществ протекает по уравнению

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + FeSO_4 \Longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Составьте ионно-электронную схему перехода электронов и расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Что окисляется и восстанавливается? Что является окислителем и восстановителем?

Опыт 2. Взаимодействие растворов перманганата калия и сульфата железа (II) в кислой среде

В пробирку к 2 мл раствора перманганата калия прилить 1 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и добавить по каплям свежеприготовленный раствор соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, содержащий ионы Fe^{2+} , до исчезновения окраски раствора.

Взаимодействие веществ протекает согласно уравнению

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + FeSO_4 \Rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O_4$$

Составьте ионно-электронную схему перехода электронов и расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Что окисляется и восстанавливается? Что является окислителем и восстановителем?

К обесцвеченному раствору прибавьте 3 капли реактива на ионы Fe^{3+} – раствор желтой кровяной соли $K_4[Fe(CN)_6]$. Образующийся синий осадок берлинской лазури $KFe[Fe(CN)_6]$ указывает на присутствие в растворе иона Fe^{3+} . Соль Мора, содержащая ионы Fe^{2+} , при реакции с желтой кровяной солью не дает характерного синего осадка.

Составьте молекулярное и ионное уравнения реакций взаимодействия $Fe_2(SO_4)_3$ и $K_4[Fe(CN)_6]$.

Опыт 3. Восстановление меди из сульфата меди (II) железом

В пробирку внесите 2 мл раствора $CuSO_4$ и погрузите в него железные опилки. Через несколько минут железные опилки покрываются налетом меди (нагревание реакционной смеси увеличивает скорость реакции), а интенсивность синего окрашивания раствора уменьшается или окраска исчезает полностью.

Взаимодействие веществ протекает согласно уравнению

$$CuSO_4 + Fe \Rightarrow Cu + FeSO_4$$

Составьте ионно-электронную схему перехода электронов и расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Что окисляется и восстанавливается? Что является окислителем и восстановителем?

Обесцвеченный раствор разлейте в две пробирки. К раствору в одной пробирке добавьте несколько капель реактива на ион трехвалентного железа $K_4[Fe(CN)_6]$, к раствору в другой пробирке – реактив на ион двухвалентного железа — красную кровяную соль $K_3[Fe(CN)_6]$. Образование синего осадка с красной кровяной солью — турнбулевой сини ($KFe[Fe(CN)_6]$) — указывает на присутствие в растворе ионов Fe^{2+} .

Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции взаимодействия $FeSO_4$ и $K_3[Fe(CN)_6]$.

Опыт 4. Окисление сульфита натрия йодом

В пробирку внесите 1 мл раствора йода и прибавьте к нему по каплям раствор сульфита натрия Na_2SO_3 до обесцвечивания раствора.

Взаимодействие веществ протекает согласно уравнению

$$I_2 + Na_2SO_3 + H_2O \Rightarrow HI + Na_2SO_4$$

Обесцвечивание раствора иода связано с восстановлением I_2 до I^- , при этом сульфит-ион окисляется до сульфат-иона.

Составьте ионно-электронную схему перехода электронов, расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Что окисляется и восстанавливается? Что является окислителем и восстановителем?

K обесцвеченному раствору добавьте несколько капель раствора $BaCl_2$ и убедитесь в образовании белого осадка $BaSO_4$, не растворимого в соляной кислоте.

Опыт 5. Окисление иона хрома (III) в хромат-ион пероксидом водорода в щелочной среде

В пробирку внесите 1 мл раствора хромокалиевых квасцов $KCr(SO_4)_2$, прибавьте 2 мл 3 %-го раствора пероксида водорода и 2 мл раствора КОН или NaOH. Переход фиолетовой окраски раствора в желтую вызывается окислением иона Cr^{3+} в CrO_4^{2-} .

Взаимодействие веществ протекает согласно уравнению

$$KCr(SO_4)_2 + KOH + H_2O_2 \Rightarrow K_2SO_4 + K_2CrO_4 + H_2O$$

Составьте ионно-электронную схему перехода электронов, расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Что окисляется и восстанавливается? Что является окислителем и восстановителем?

Опыт 6. Восстановление перманганат-иона пероксидом водорода в кислой среде

В пробирку внесите 2 мл раствора $KMnO_4$, прибавьте 1 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и добавьте по каплям H_2O_2 до обесцвечивания раствора. Реакция сопровождается бурным выделением кислорода. Что происходит?

Взаимодействие веществ протекает согласно уравнению

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \Rightarrow MnSO_4 + O_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Составьте ионно-электронную схему перехода электронов, расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Что окисляется и восстанавливается? Что является окислителем и восстановителем?

Опыт 7. Восстановление перманганат-ионов ионами маарганца (II).

В пробирку внесите 1 мл раствора $KMnO_4$ и прибавьте 2 мл раствора $MnSO_4$. Образование коричневого осадка оксида марганца (IV) указывает на окислительно-восстановительную реакцию между перманганат-ионами и ионами Mn^{2+} .

Взаимодействие веществ протекает согласно уравнению

$$KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \implies MnO_2 + K_2SO_4 + H_2SO_4$$

Составьте ионно-электронную схему перехода электронов, расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Что окисляется и восстанавливается? Что является окислителем и восстановителем?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

6.1. Теоретическая часть

Коррозия – это разрушение металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия с внешней средой.

Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный гетерогенный процесс, происходящий на поверхности раздела фаз. Коррозия металлов может протекать в воздухе, в газах, в воде, в органических растворителях и в растворах электролитов. Различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

6.1.1. Химическая коррозия

Химическая коррозия – это разрушение металла без возникновения в системе электрического тока. Под действием воздуха или

некоторых газов (O_2, Cl_2) на поверхности металла образуются продукты окисления металла, чаще всего пленка оксида, а иногда и нескольких оксидов. Характер и толщина оксидной пленки зависят от свойств металла и газовой среды.

В некоторых случаях на поверхности металла образуется только очень тонкий слой оксида. Например, алюминий в сухом воздухе быстро покрывается оксидной пленкой толщиной около 30 Å, после чего окисление практически прекращается.

Однако очень часто под воздействием газа происходит сильное разъедание металла. Например, при ржавлении железа во влажном воздухе на его поверхности образуются три оксидных слоя, содержащих FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 .

Образующаяся на поверхности металла оксидная пленка препятствует доступу кислорода к поверхности металла, поэтому скорость коррозии определяется уже не скоростью химического процесса окисления, а скоростью диффузии газа через толщу пленки. Этим объясняется то, что скорость химической коррозии, как правило, непостоянна во времени и сильно зависит от температуры и влажности газовой среды.

6.1.2. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия — это разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока.

Практически любой металл содержит примеси других металлов. Поэтому в среде электролита образуются микрогальванические элементы, состоящие из основного металла и примеси. Более активный металл в таком гальваническом элементе является анодом и разрушается.

Рассмотрим в качестве примера коррозию железной пластинки, содержащей включения меди. В растворе электролита (HCl), в морской воде (NaCl и др.) или во влажном воздухе ($H_2O + CO_2$) эта система представляет собой гальванический элемент, в котором железо является анодом ($\phi^{\circ} = -0.44$ В), а медь – катодом ($\phi^{\circ} = +0.34$ В).

Атомы железа, передавая свои электроны атомам меди, переходят в раствор в виде ионов Fe^{2+} , т. е. $Fe-2e=Fe^{2+}$.

Электроны, подходя к медному электроду, сдвигают его потенциал в отрицательную сторону, т. е. вызывают его поляризацию. Те вещества, которые способствуют уменьшению концентрации электронов на катоде, называются деполяризаторами.

Если на медном катоде разряжаются ионы водорода, то имеет место водородная деполяризация $2H^+ + 2e = H_2$. Разряд ионов водорода сдвигает потенциал медного электрода в положительную сторону и тем самым способствует течению всего процесса.

Если же коррозия протекает в нейтральной среде, то на катоде восстанавливается кислород: $H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e = 2OH^-$. Этот процесс называется кислородной деполяризацией.

Вторичные реакции в растворе могут быть различными в зависимости от природы электролита.

Если электролитом является соляная кислота, то идет вторичная реакция образования хлорида железа: $Fe^{2+} + 2Cl^- = FeCl_2$.

В нейтральной среде (NaCl, $H_2O + O_2$) происходят реакции

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} = Fe(OH)_{2}$$

 $4Fe(OH)_{2} + O_{2} + 2H_{2}O = 4Fe(OH)_{3}$

При нахождении металлического изделия в среде электролита гальванический элемент возникает в том случае, когда две детали данного изделия сделаны из различного материала, или в сплавах, когда в соприкосновении находятся даже микроскопически малые кристаллы двух различных металлов.

На интенсивность протекания коррозийных процессов оказывают влияние следующие факторы:

- 1. Структура металла или сплава.
- 2. Величина электродного потенциала, зависящая не только от природы металла, но и от кристаллической модификации, от различных дефектов в металлической решетке. Поэтому сплавы, представляющие собой твердые растворы с однородной структурой, меньше корродируют, чем сплавы с неоднородной структурой, содержащие две различные фазы.
- 3. Наличие механической деформации. Как правило, коррозия идет гораздо сильнее в месте изгиба (или излома) металла.

- 4. Температура окружающей среды. Повышение температуры увеличивает скорость реакций и способствует усилению коррозии.
- 5. Кислотность среды. Повышение концентрации ионов водорода способствует их разрядке на катоде и этим облегчает растворение металла с анода.

Устойчивость нержавеющих сталей против коррозии определяется их однородной структурой, в свою очередь обеспечивающей прочность и однородность поверхностной оксидной пленки.

Потери металлов от коррозии в мировом хозяйстве чрезвычайно велики. Подсчитано, что примерно 1/10 часть всего добываемого в год железа разрушается от коррозии.

Вред, приносимый коррозией, связан не только с потерей металлов, но и с порчей самих изделий; ухудшаются электрические, оптические и другие свойства поверхности этих изделий, их механическая прочность. Иногда даже незначительные коррозийные повреждения некоторых видов оборудования делают его совершенно непригодным для эксплуатации. Колоссальные денежные средства тратятся на замену металлических конструкций и аппаратов, выведенных коррозией из строя.

В связи с этим борьба с коррозией имеет огромное значение для экономики страны.

6.1.3. Методы защиты металлов от коррозии

В обычных условиях применения металлов и их сплавов полностью избежать коррозии невозможно, но резко уменьшить ее и свести к минимуму можно.

Для защиты металлов от коррозии применяется ряд способов. Наиболее распространенные способы заключаются в создании на поверхности изделия защитного покрытия, предохраняющего металл от разрушающего действия окружающей среды.

1. Лакокрасочные покрытия.

К лакокрасочным покрытиям относятся покрытия масляными красками (крыш, ведер и т. д.), покрытия нитроцеллюлозными лаками (кузовов автомобилей, автобусов и т. д.), эмалевые покрытия.

Раствор лака или краски наносится тонким слоем на защищаемую поверхность. После высыхания растворителя на поверхности остается пленка лака или масла с красящим пигментом.

Все такие покрытия действуют, пока сохраняется герметичность покрывающего слоя. При нарушении целостности слоя начинается коррозия.

2. Металлические покрытия.

Защищаемый металл покрывают другим металлом, практически некорродирующим в данных условиях. Так, например, железные или стальные изделия часто покрывают хромом, никелем, оловом, кадмием, серебром и др.

По характеру защитного действия различают анодные и катодные покрытия. При анодном покрытии защищаемый металл покрывают слоем металла с более отрицательным электродным потенцииалом, при катодном — слоем металла с более положительным электродным потенциалом. Пока покрывающий слой не нарушился, принципиального различия между этими видами покрытий не возникает. При нарушении же покрытия образуется гальванический элемент и процесс коррозии протекает по следующей схеме:

а) анодное покрытие (оцинкованное железо)

$$H_2O + CO_2$$
 $Zn - a$ $H_2O + CO_2$ $Zn - a$ $Zn - 2e = Zn^{2+}$ E_e E_e $Zn - a$ $Zn - 2e = Zn^{2+}$ $Zn - a$ $Zn - a$

б) катодное покрытие (луженое железо)

$$H_2O + CO_2$$
 $Sn -$ $Kato д: $2H^+ + 2e = H_2$ $Fe -$ $aho д: $Fe - 2e = Fe^{2+}$$$

При нарушении целостности анодного покрытия разрушается покрывающий металл, при разрушении же катодного покрытия усиливается коррозия покрываемого металла.

3. Покрытия пленками оксидов солей.

Оксидные пленки на поверхности металла могут образовываться под действием кислорода воздуха или создаваться искусственно действием на металл различных окислителей.

Защитная пленка может состоять также из нерастворимой соли данного металла (фосфаты, сульфиды, сульфаты и т. д.).

Для защиты металлов от коррозии применяют также ингибиторы – вещества, способные уменьшить коррозию металла или сплава при их незначительных добавках к коррозионной среде. В качестве ингибиторов используются неорганические вещества ($NaNO_2$, Na_2CrO_4 , Na_2SiO_3 и др.). Действие ингибиторов сводится главным образом к уменьшению (тем или иным способом) эффективной площади катодных или анодных участков на поверхности металла, что ведет к уменьшению скорости коррозии.

6.2. Экспериментальная часть

Опыт 1. Влияние образования гальванической пары на скорость коррозии

В три стаканчика налить по 30 мл 0,5 н. раствора H_2SO_4 . В первый стаканчик поместить стальной стержень, во второй — стальной стержень, спаянный с медной пластинкой, в третий — стальной стержень, спаянный с цинковой пластинкой. Заметить время. Через 40 мин одновременно вынуть стержни из всех стаканчиков и по количеству ионов Fe^{2+} в растворе определить скорость коррозии стали во всех трех случаях.

Количество ионов двухвалентного железа в растворе определяется его титрованием раствором КМпО₄. Титрование проводят следующим образом: укрепив бюретку вместимостью 25 мл в штативе, в нее наливают раствор КМпО₄ известной концентрации. Заполнив носик бюретки и установив уровень раствора в бюретке на нуль по верхнему мениску, начинают прибавлять по каплям раствор КМпО₄ в первый стаканчик. Раствор в стаканчике перемешивают стеклянной палочкой.

При титровании происходит реакция

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O_4 + 8H_2O_$$

Ионы MnO_4^- окисляют ионы Fe^{2+} до ионов Fe^{3+} , восстанавливаясь до бесцветного Mn^{2+} . После того как все имеющееся в растворе количество $FeSO_4$ прореагирует, приливаемый раствор $KMnO_4$ окрашивает содержимое стаканчика в розовый цвет. Поэтому по появлению розовой окраски судят об окончании реакции и титрование заканчивают. Отмечают и записывают объем раствора $KMnO_4$, пошедшего на титрование. Снова устанавливают уровень раствора в бюретке на нуль и точно так же титруют раствор во втором, а затем и в третьем стаканчике.

Рассчитывают скорость коррозии во всех трех случаях. По закону эквивалентов количества эквивалентов реагирующих веществ равны, поэтому можно записать

$$C_{\rm H}({\rm KMnO_4}){\rm V}({\rm KMnO_4}) = {\rm m}({\rm Fe}^{2+})/{\rm M}^{9}({\rm Fe}^{2+}),$$

откуда рассчитывается масса ионов Fe²⁺ в каждом стаканчике

$$m(Fe^{2+})_1 = C_H(KMnO_4) V(KMnO_4) M^9(Fe^{2+}),$$

где $C_H(KMnO_4)$ — молярная концентрация эквивалента раствора $KMnO_4$ моль/л; $V(KMnO_4)$ — объем раствора $KMnO_4$, пошедшего на титрование, мл; $M^9(Fe^{2+})$ — молярная масса эквивалента железа $(M^9(Fe^{2+}) = 56 \text{ г/моль}).$

Скорость коррозии W определяется числом миллиграммов железа, перешедшего в раствор в течение 1 ч. Если в течение 40 мин перешло в раствор $m(Fe^{2+})$, то количество растворившегося за 60 мин железа составит

$$m (Fe^{2+})_2 = 60/40 m (Fe^{2+})_1 M\Gamma.$$

Результаты титрования записываются в таблицу.

Гальва- ническая	Реакции, происходящие	V(KMnO ₄), мл	Количество растворившегося	Скорость коррозии
пара	на электродах		железа m, мг	W, мг/ч
Fe				
Fe – Cu				
Fe – Zn				

Опыт 2. Влияние омеднения на скорость коррозии цинка

В пробирку с 2–3 мл раствора сульфата меди опустить кусочек цинка. Через 4–5 мин слить раствор и несколько раз осторожно промыть омедненный цинк водой. В две пробирки налить по 3–4 мл соляной кислоты. В одну из пробирок опустить кусочек омедненного цинка, в другую кусочек цинка.

В какой из пробирок водород выделяется более энергично? Почему? Написать уравнения реакций, происходящих в пробирках.

Опыт 3. Влияние иона хлора на коррозию

В две пробирки поместить по 2–3 кусочка алюминия и добавить в них растворы: в первую – сульфата меди (II), во вторую – хлорида меди (II). Убедиться, что отношение алюминия к растворам взятых солей является различным. В пробирку, содержащую раствор CuSO₄, добавить немного сухого хлорида натрия. Что наблюдается?

Опыт 4. Пассивирование железа

Чистый железный гвоздь поместить на 3 мин в пробирку с раствором $CuSO_4$ и затем рассмотреть поверхность гвоздя. Что произошло? Составить уравнение реакции. Осторожно под тягой налить в стаканчик дымящую азотную кислоту и опустить в нее второй такой же гвоздь на 1-2 мин. Осторожно вынуть гвоздь, промыть его в стакане с водой и опустить в раствор $CuSO_4$. Происходит ли отложение меди?

Опыт 5. Оксидирование железа

Нанесение оксидных пленок на металл называется оксидированием, а в случае стали — воронением. Очистить наждаком два гвоздя. Один из них взять тигельными щипцами, нагреть в пламени горелки до появления цветов побежалости, т. е. до появления оксидных пленок. Опустить вороненый и невороненый гвозди в пробирки с раствором CuSO₄. На каком гвозде появляется налет меди?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ НА МЕТАЛЛЫ

7.1. Теоретическая часть

Почти все металлы окисляются кислотами и превращаются в соли. Этот окислительно-восстановительный процесс зависит как от природы металла, так и от свойств и концентрации кислоты.

Восстановительная способность элементарных металлов определяется стандартным электродным потенциалом φ° и его положением в ряду напряжений. Ниже представлена табл. 4, в которой приводятся электродные потенциалы φ° некоторых электродных систем в порядке возрастания их алгебраического значения.

Таблица 4 Ряд напряжений металлов

Электродная система	φ°, B	Электродная система	φ°, B
Na ⁺ /Na	-2,714	H^+/H_2	0,000
Mg^{2+}/Mg	-2,370	Sb ³⁺ /Sb	+0,240
Al ³⁺ /Al	-1,660	Bi ³⁺ /Bi	+0,317
Mn ²⁺ /Mn	-1,180	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Ag^+/Ag	+0,779
Fe ²⁺ /Fe	-0,473	Hg ²⁺ /Hg	+0,850
Ni ²⁺ /Ni	-0,257	Pd ²⁺ /Pd	+0,987
Sn ²⁺ /Sn	-0,136	Pt ²⁺ /Pt	+1,190
Pb ²⁺ /Pb	-0,126	Au ⁺ /Au	+1,690

Потенциалы электродных систем определяются по отношению к стандартному водородному электроду $\phi^{\circ}(H^+/H_2)$, который является международным электродом сравнения. Согласно принятой системе знаков, отрицательный потенциал принадлежит тем электродам, которые по отношению к водородному электроду заряжаются отрицательно. Наоборот, положительный потенциал означает, что по отношению к водородному электроду данный электрод заряжается положительно.

7.1.1. Действие кислот на металлы

При действии кислоты на металл роль окислителя играет либо ион водорода, либо элемент, входящий в состав кислотного остатка кислородсодержащей кислоты.

Соляная и разбавленная серная кислоты окисляют только те металлы, которые стоят в ряду напряжений до водорода, так как роль окислителя в этом случае играют ионы водорода, восстанавливающиеся до атомов.

Окислительная способность азотной кислоты обусловлена не столько наличием в ее составе атомов водорода, сколько окислительными свойствами недиссоциированных молекул самой кислоты и анионов. Особенность действия азотной кислоты на металл заключается в том, что она окисляет металлы без выделения

водорода даже из разбавленного раствора. Глубина восстановления азота из азотной кислоты зависит от ее концентрации и от активности металла. Степень окисления азота в азотной кислоте +5 меняется до более низких значений: +4, +3, +2, +1, 0 и даже -3. Концентрированная азотная кислота действует на все металлы (кроме благородных), восстанавливаясь до оксида азота (IV).

Алюминий, хром и железо при действии на них концентрированной азотной кислоты становятся "пассивными". Покрываясь тонкой пленкой оксида, они перестают после этого подвергаться действию не только концентрированной, но и разбавленной кислот.

Концентрированная серная кислота, окислительная способность недиссоциированных молекул и аниона которой не столь велика, как у азотной, действует на металлы средней и малой активности при нагревании, причем степень окисления серы +6 может меняться до +4, 0 и даже –2.

Смеси некоторых кислот, например, азотной с соляной ("царская водка") или с плавиковой (НF), действуют окисляющим образом и на благородные металлы. Причем окислителем являются атомарные хлор и фтор в момент выделения.

7.1.2. Действие щелочей на металлы

Амфотерные металлы (Be, Zn, Al, Sn, Cr и др.) растворяются в щелочах, в результате чего образуются комплексные соединения и выделяется водород. Здесь необходимо отметить, что водород выделяется из воды, а не из щелочи. Роль щелочи сводится к растворению образующегося гидроксида. В этом случае последовательно осуществляются две реакции

$$Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$Zn + 2H_2O + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

При отсутствии щелочи гидроксид цинка покрывает поверхность металла и процесс прекращается.

7.2. Экспериментальная часть

Опыт 1. Действие соляной кислоты на металлы

В четыре пробирки налить по 2–3 мл 10 %-го раствора соляной кислоты. В пробирки бросить кусочки: в первую – железа, во вторую – цинка, в третью – алюминия и в четвертую – меди.

Какие металлы реагируют с кислотой? Написать уравнения происходящих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Опыт 2. Действие разбавленной серной кислоты на металлы

Повторить предыдущий опыт, заменив раствор соляной кислоты 2 н. раствором серной кислоты. Что наблюдается?

Написать уравнения происходящих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Опыт 3. Действие концентрированной серной кислоты на железо и медь (опыт проводить в вытяжном шкафу!)

В две пробирки налить по 2–3 мл концентрированной серной кислоты. В одну пробирку опустить кусочек железа, в другую – кусочек меди. Убедившись в том, что на холоде реакция не протескает, слегка нагреть обе пробирки в пламени горелки. Прекратить нагревание, когда будет достигнуто заметное протекание реакции. Осторожно понюхать выделяющийся газ.

Составить ионно-электронные уравнения для процессов окисления и восстановления. Учесть, что при действии концентрированной серной кислоты получается соль трехвалентного железа, а не двухвалентного, что имело место в опыте 2.

Написать уравнения происходящих реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Опыт 4. Действие азотной кислоты на медь (опыт проводить в вытяжном шкафу!)

Положить в две пробирки по кусочку меди. В одну из них прилить 2-3 мл разбавленной азотной кислоты ($\rho = 1,2$ г/см³),

а в другую – концентрированной ($\rho = 1,4$ г/см³). Если реакция в первой пробирке не идет, пробирку следует слегка подогреть.

Какой газ образуется в первой пробирке, какой – во второй?

Составить ионно-электронные уравнения для процессов окисления и восстановления. Написать уравнения происходящих реакций.

Опыт 5. Действие щелочи на металлы

В две пробирки налить по 2–3 мл 30 %-го раствора щелочи. В одну пробирку насыпать немного цинковой пыли, в другую – алюминиевого порошка (или стружек). Если реакция не идет, то слегка нагреть пробирку. Когда начнется энергичное выделение газа, поднести к отверстию пробирок зажженную лучинку. Что наблюдается? Составить уравнения происходящих реакций.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

8.1. Теоретическая часть

Химические реакции в водных растворах электролитов протекают не между растворенными веществами, а между ионами, на которые вследствие процессов диссоциации распадаются электролиты. Поэтому открытие ионов, содержащихся в природной воде, производят с помощью реакций, характерных для исследуемых ионов. В качественном анализе находят применение только те реакции, которые сопровождаются каким-либо внешним эффектом, т. е. легко различимыми изменениями, по которым можно судить о том, что соответствующая реакция действительно происходит. Такими внешними эффектами обычно являются:

- а) изменение окраски раствора;
- б) осаждение (или растворение осадка);
- в) выделение газов.

Особенно часто используют реакции, сопровождающиеся образованием осадков.

8.2. Экспериментальная часть

8.2.1. Качественное определение анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и Cl^-

Опыт 1. Реакции сульфат-иона SO_4^{2-}

Большинство сульфатов хорошо растворяются в воде, но сульфат бария $BaSO_4$ — малорастворим. Поэтому введение в анализируемый раствор катионов Ba^{2+} в виде хорошо растворимых солей бария приводит к образованию белого кристаллического осадка $BaSO_4$ по реакции

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \Rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

K 1—2 мл раствора сульфата натрия Na_2SO_4 прибавить по каплям раствор хлорида бария $BaCl_2$. Образование белого осадка указывает на присутствие сульфат-ионов SO_4^{2-} в анализируемом растворе. Проверьте растворимость осадка в азотной кислоте. Для этого прибавьте в пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты и перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой.

Опыт 2. Реакции карбонат-иона CO_3^{2-}

Многие катионы в растворе образуют осадки с карбонатионом. В присутствии анионов CO_3^{2-} при введении в анализируемый раствор катионов Ba^{2+} в виде растворимых солей выпадает белый осадок $BaCO_3$ по реакции

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \Rightarrow BaCO_3 \downarrow$$

Как и все карбонаты, осадок $BaCO_3$ легко растворяется в хлороводородной, азотной и даже уксусной кислоте (в отличие от сульфатов)

$$BaCO_3 + 2HCl \Rightarrow BaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

 $BaCO_3 + 2H^+ \Rightarrow Ba^{2+} + CO_2 \uparrow + H_2O$

K 1–2 мл раствора карбоната натрия прибавить по каплям раствор хлорида бария $BaCl_2$. Образование белого осадка указывает на присутствие карбонат-ионов CO_3^{2-} в анализируемом растворе. Убедитесь, что полученный осадок растворим в кислотах, например в хлороводородной кислоте.

Характерной реакцией на карбонат-ион является также вытеснение сильными кислотами из растворов карбонатов углекислого газа. Выделение пузырьков CO_2 при добавлении азотной кислоты к исследуемому раствору служит доказательством присутствия карбоната. Эта реакция может быть использована для отделения карбонатов от других ионов.

Проведите реакцию вытеснения CO_2 из раствора карбоната натрия. Для этого налейте в пробирку 1-2 мл раствора карбоната натрия. Пробирку слегка нагрейте на газовой горелке, добавьте в нее несколько капель концентрированной азотной кислоты и перемешайте содержимое стеклянной палочкой, наблюдайте выделение пузырьков газа.

Напишите уравнения всех реакций в молекулярном и ионномолекулярном виде.

Опыт 3. Реакции хлорид-ионов СГ

Большинство хлоридов хорошо растворимы в воде, исключение составляют AgCl, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$. При введении в раствор, содержащий хлорид-ионы, катионов серебра образуется белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl, постепенно темнеющий на свету из-за выделения свободного серебра

$$Cl^- + Ag^+ \Rightarrow AgCl \downarrow$$

K 1—2 мл раствора хлорида натрия NaCl прибавить по каплям раствор нитрата серебра $AgNO_3$. Образование белого осадка указывает на присутствие хлорид-ионов в растворе

$$NaCl + AgNO_3 \Rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$$

8.2.2. Ход анализа природной воды по определению содержания анионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и Cl^-

- 1. К одной части выданного раствора (не более 1-2 мл) прибавить раствор хлорида бария $BaCl_2$. Образование белого осадка указывает на возможное присутствие в анализируемом растворе ионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} . Затем прилить к осадку раствор хлороводородной кислоты. Выделение пузырьков газа и растворение осадка свидетельствуют о наличии в растворе ионов CO_3^{2-} . Если выделение газа прекратилось при добавлении избытка кислоты, а осадок полностью не растворился, то в растворе наряду с ионами CO_3^{2-} присутствуют и ионы SO_4^{2-} . Если выделения газа не наблюдалось и осадок не растворился после добавления избытка кислоты, то в растворе присутствуют только ионы SO_4^{2-} .
- 2. К другой части анализируемого раствора прилить раствор нитрата серебра AgNO₃. Образование белого осадка указывает на присутствие хлорид-ионов.
- 3. На основании проделанных опытов сделайте вывод о том, какие анионы содержатся в анализируемом растворе.

8.2.3. Качественное определение катионов Fe^{3+} , Ca^{2+} и Mg^{2+}

Опыт 4. Реакция катиона Fe³⁺

Известно несколько качественных реакций ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В данной работе используется только одна из реакций, пригодная для обнаружения в природной воде как ионов Fe^{2+} , так и Fe^{3+} . Ионы Fe^{2+} предварительно окисляют пероксидом водорода в кислой среде в ионы Fe^{3+} , которые обнаруживают с помощью роданид-ионов. Для обнаружения используется окраска роданида железа (III) $Fe(CNS)_3$. При большом избытке роданид-ионов образуются также окрашенные гексароданоферрат (III)-ионы $[Fe(CNS)_6]^{3-}$. Ионы Fe^{2+} не образуют окрашенных соединений с роданид-ионами.

Приготовьте раствор сульфата железа (II). Для этого на кончике шпателя возьмите небольшое количество соли Мора и растворите в 1-2 мл воды. Добавьте несколько капель пероксида водорода. Отметьте цвет раствора.

K 1–2 мл раствора соли, содержащей катионы Fe^{3+} , прилить 1–2 капли раствора роданида калия KCNS или роданида аммония NH₄NCS. Интенсивное окрашивание раствора в красный цвет обусловлено цветом образующегося при этом гексатиоцианатоферрат(III)-иона – $[Fe(CNS)_6]^{3-}$.

Напишите уравнения всех в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 5. Реакция катиона Са²⁺

Ионы Ca^{2+} образуют с раствором оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ осадок малорастворимого оксалата кальция, растворимого в минеральных кислотах и не растворимого в уксусной кислоте. Реакция образования этого осадка используется для обнаружения ионов Ca^{2+} .

Проведите осаждение оксалата кальция. Для этого к 1–2 мл раствора соли кальция прилить по каплям раствор оксалата аммония. Отметьте цвет осадка. Испытайте его отношение к хлороводородной и уксусной кислотам. Напишите уравнения всех реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Осадок растворим в минеральных кислотах, но не растворим в уксусной кислоте. Нагревание ускоряет реакцию осаждения и способствует быстрому осаждению оксалата кальция.

Опыт 6. Реакция катиона Mg²⁺

Гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 образует с солями магния в присутствии гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl белый кристаллический осадок ортофосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \Rightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow + 2NaCl + H_2O$$

Хлорид аммония NH_4Cl прибавляют для того, чтобы при действии гидроксида аммония NH_4OH не образовался осадок гидроксида магния $Mg(OH)_2$. Осадок ортофосфата магния-аммония $MgNH_4PO_4$ легко растворим в минеральных кислотах и даже в уксусной кислоте, поэтому реакцию осаждения выполняют в нейтральном или слабощелочном растворе.

K 1–2 мл раствора, содержащего катионы Mg^{2+} , прибавляют 1–2 мл раствора хлорида аммония NH_4Cl и такое же количество гидроортофосфата натрия Na_2HPO_4 , после чего по каплям добавляют

гидроксид аммония NH₄OH до появления запаха аммиака. Из разбавленных растворов осадок выпадает не сразу и ускорить процесс осаждения можно взбалтыванием пробирки

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \Rightarrow MgNH_4PO_4 \downarrow + H_2O$$

Отметьте цвет осадка. Напишите уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

- 8.2.4. Ход анализа природной воды по определению содержания катионов Fe^{3+} , Ca^{2+} и Mg^{2+}
- 1. Для обнаружения ионов железа налейте в пробирку 1 мл исследуемого раствора, добавьте 1-2 мл 2 н раствора серной кислоты, несколько капель пероксида водорода (\sim 1%) и затем несколько капель роданида аммония (калия). Интенсивное окрашивание раствора в красный цвет свидетельствует о наличии ионов железа в исследуемом растворе.
- 2. К другой части анализируемого раствора прилить по каплям раствор оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$. Если анализ покажет наличие в растворе катионов Ca^{2+} , то определение катионов Mg^{2+} производить не надо, так как гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 образует осадок также и катионами Ca^{2+} .
- 3. Если в растворе отсутствуют ионы Ca^{2+} , то в 1–2 мл исследуемого раствора проводится обнаружение ионов Mg^{2+} так, как это описано выше.
- 4. На основании проделанных опытов указать, какие катионы содержатся в анализируемом растворе.

В заключение представить обоснованный вывод о качественном составе выданного образца природной воды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

9.1. Теоретическая часть

Аналитическая химия – наука о методах определения химического состава вещества и его структуры, она включает в себя два

раздела: качественный анализ и количественный анализ. Предметом аналитической химии является разработка методов анализа и их практическое выполнение. Задачей количественного анализа является определение количественного содержания элементов, ионов или химических соединений, входящих в состав исследуемых веществ и материалов.

Титриметрический метод анализа основан на точном измерении объёма раствора реактива, затраченного на реакцию с определяемым веществом. Количество реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом, находят по объему раствора реактива, вступившего в реакцию. Концентрация такого раствора должна быть известна с большой точностью. Раствор с точно известной концентрацией, используемый при титровании, называется рабочим раствором или титрантом, а анализируемый раствор – аналитом. Титрование – это постепенное прибавление титрованного (рабочего) раствора к анализируемому для определения точно эквивалентного количества. Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется точкой эквивалентности, ее фиксируют с помощью индикатора. В области точки эквивалентности индикатор изменяет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект. Момент титрования, когда наблюдается изменение индикатора, называется точкой конца Концентрацию или массу определяемого вещества рассчитывают по **закону** эквивалентов: $C_1V_1 = C_xV_x$, где C_1 – концентрация титранта, моль·л⁻¹ (моль·дм⁻³); V_1 – объем титранта, л (дм³); C_x – концентрация определяемого вещества, моль·л⁻¹ (моль·дм⁻³); V_x – объем определяемого вещества, π (дм³).

Методы титриметрического анализа.

- I. По типу используемых химических реакций методы титриметрического анализа разделяют на следующие группы:
- 1) метод кислотно-основного титрования (в основе метода лежит реакция нейтрализации)

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

2) метод окислительно-восстановительного титрования (метод использует окислительно-восстановительные реакции, окислитель титруется восстановителем или наоборот)

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 6H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 6H_2O_4$$

(в методе перманганатометрии титрант – перманганат калия)

3) осадительное титрование (в основе метода лежат реакции осаждения)

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

(метод аргентометрии – титрант нитрат серебра)

4) метод комплексонометрического титрования (в основе метода лежат реакции комплексообразования)

$$MgCl_2 + Na_2 [H_2Y] = Na_2 [MgY] + 2HCl$$

(в методе трилонометрии титрант – трилон Б)

Требования к реакциям, используемым в титриметрических методах анализа:

- 1) взаимодействие титранта с определяемым веществом должно происходить в точном соответствии со стехиометрическим уравнением реакции;
 - 2) реакция должна протекать только в прямом направлении;
- 3) взаимодействие определяемого вещества с титрантом должно происходить с большой скоростью;
- 4) должен существовать способ, позволяющий определить окончание титрования;
 - 5) раствор титранта должен быть стандартизован.
- II. По способу проведения титрования различают следующие методы титриметрического анализа:
- 1) прямое титрование (титрант добавляется непосредственно в раствор определяемого вещества). Например, титрование кислоты щелочью ($CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$). Расчет в методе прямого титрования ведут по уравнению $C_XV_X = C_1V_1$;
- 2) обратное титрование или титрование по остатку (используются два титрованных раствора основной и вспомогательный). Сначала к раствору добавляется заведомый избыток одного титрованного раствора, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывается другим стандартным раствором. Этот прием используется, когда прямое титрование невозможно, например, $NH_4Cl + NaOH(usoleday) = NH_3\uparrow + H_2O+NaCl$ (остаток щелочи оттитровывают соляной кислотой $NaOH(oct.) + HCl = NaCl+H_2O$, расчет ведут по уравнению $C_XV_X = C_1V_1 C_2V_2$);
- 3) титрование по замещению (заместителя). В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий

с ним в реакцию, один из продуктов реакции оттитровывают рабочим раствором. Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляется избыток КІ и протекает реакция

$$2CuSO_4 + 4KI = 2CuI \downarrow + I_2 + 2K_2SO_4$$

Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Расчет концентрации ионов меди ведут по уравнению $C_X V_X \! = \! C_1 V_1.$

Титриметрические методы анализа применяют для определения содержания кислот и щелочей, катионов металлов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} и многих других, а также хлорид-ионов, бромид-ионов и др.

9.2. Экспериментальная часть

Для определения массы уксусной кислоты используется метод кислотно-основного титрования. Студенты пользуются готовым раствором NaOH. Концентрация раствора сообщается преподавателем.

Исследуемый раствор уксусной кислоты CH_3COOH выдается студенту в мерной колбе, доводится им дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивается.

В титровальные колбы вносят по 10 мл исследуемого раствора СН₃СООН, отмеренного пипеткой, предварительно дважды промытой раствором кислоты, и по одной-две капли индикатора фенолфталеина. В бюретку наливают раствор щелочи NaOH с известной концентрацией (рабочий раствор). Бесцветный раствор кислоты титруют раствором щелочи до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд. Титрование проводят три раза, объемы титранта не должны отличаться более чем на 0,1 мл.

Форма отчета по лабораторной работе

1. Уравнение реакции

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

$$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$$

- 2. Индикатор фенолфталеин
- 3. Рабочий раствор NaOH. $C_{\rm H} = \dots$ моль/л
- 4. Таблица результатов

В колбе	В бюретке	
$ m V_{ m CH_3COOH},$ мл	$ m V_{NaOH}, MЛ$	
10		
10	• • • •	
10		
$V_{cp} = 10$	V _{cp} =	

5. Расчет массы уксусной кислоты

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} V_{\text{cp}} M_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{9} V_{\text{колбы}}}{V_{\text{пипетки}} \cdot 1000} \, , \, \Gamma$$

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{cpNaOH}} \cdot 60 \cdot 100}{10 \cdot 1000}, \Gamma$$

6. Ответ.

Масса уксусной кислоты рассчитывается с точностью до четвертой значащей цифры, например, 0,9048 г.

Объем рассчитывается с точностью до второй цифры после запятой, например, $V_{cp}=\frac{10,5+10,55+10,6}{3}=10,55$ мл.

Число проводимых титрований всегда нечетно.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3			
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1				
КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ				
1.1. Теоретическая часть	4			
1.2. Экспериментальная часть				
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2				
ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА ХЛОРИДА НАТРИЯ С ЗАДАННОЙ				
МАССОВОЙ ДОЛЕЙ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА	9			
2.1. Теоретическая часть	9			
2.2. Экспериментальная часть	11			
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3				
ТЕРМОХИМИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ	14			
3.1. Теоретическая часть	14			
3.2. Экспериментальная часть	15			
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4				
РАСЧЕТ И ИЗМЕРЕНИЕ ВОДОРОДНОГО				
И ГИДРОКСИЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЕЙ	17			
4.1. Теоретическая часть	17			
4.2. Экспериментальная часть	19			
4.3. Расчетная часть	20			
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5				
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	25			
5.1. Теоретическая часть	25			
5.2. Экспериментальная часть	29			
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	32			
6.1. Теоретическая часть	32			
6.2. Экспериментальная часть	37			
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7				
ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ НА МЕТАЛЛЫ	39			
7.1. Теоретическая часть				
7.2. Экспериментальная часть	42			
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8	43			
КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ				
В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ	43			
8.1. Теоретическая часть	43			
8.2. Экспериментальная часть	44			
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9				
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ	48			
9.1. Теоретическая часть	48			
9.2. Экспериментальная часть.	51			

Белкина Елена Ильинична Чуглова Клавдия Петровна

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Ответственный редактор Т.Г. Смирнова

Титульный редактор Р.А. Сафарова

Компьютерная верстка Н.В. Гуральник

> Дизайн обложки Н.А. Потехина

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 3.04.2015. Формат 60×84 1/16 Усл. печ. л. 3,26. Печ. л. 3,5. Уч.-изд. л. 3,31 Тираж 100 экз. Заказ № С 24

Университет ИТМО. 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

Издательско-информационный комплекс 191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9