



учебное пособие
для педагогических
ИНСТИТУТОВ

С. И. Давыдов

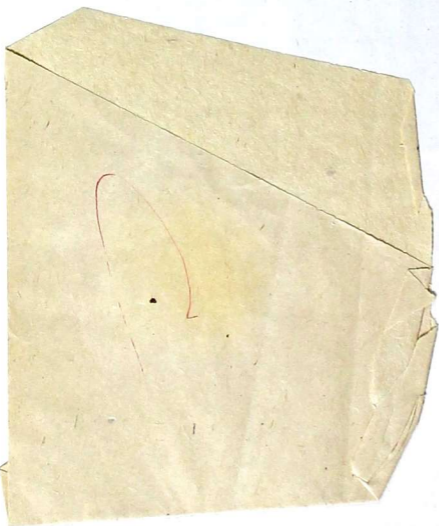
**ПРАКТИКУМ
ПО
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	Г Р У П П ы					
		I	II	III	IV		
1	1	H ¹ ВОДОРОД 1,00794					
2	2	Li ³ ЛИТИЙ 6,941	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ 9,01218	5 B БОР 10,811	6 C УГЛЕРОД 12,011	7	
3	3	Na ¹¹ НАТРИЙ 22,98977	Mg ¹² МАГНИЙ 24,305	13 Al АЛЮМИНИЙ 26,98154	14 Si КРЕМНИЙ 28,0855	15	
4	4	K ¹⁹ КАЛИЙ 39,0983	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ 40,078	21 Sc СЦИАНДИЙ 44,9559	22 Ti ТИТАН 47,88	V ВАНИЙ	
	5	29 Cu МЕДЬ 63,546	30 Zn ЦИНК 65,39	31 Ga ГАЛЛИЙ 68,723	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72,59	33	
5	6	Rb ³⁷ РУБИДИЙ 85,4678	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ 87,62	39 Y ИТРИЙ 88,9059	40 Zr ЦИРКОНИЙ 91,22	Ni НИОБИЙ	
	7	47 Ag СЕРЕБРО 107,8682	48 Cd КАДМИЙ 112,41	49 In ИНДИЙ 114,82	50 Sn ОЛОВО 118,710	51	
6	8	Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ 132,9054	Ba ⁵⁶ БАРИЙ 137,33	57 La-Lu * 71	72 Hf ГАФИЙ 178,49	Ta ТАНТАЛ	
	9	79 Au ЗОЛОТО 196,9665	80 Hg РУТУТЬ 200,59	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,383	82 Pb СВИНЕЦ 207,2	83	
7	10	Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ [223]	Ra ⁸⁸ РАДИЙ [226]	89 Ac-(Lr) ** 103	104 Ku КУРЧАТОВИЙ [261]	Np НЕПТУНИЙ	
ВЫСШИЕ ОКСИДЫ		R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	RO₃	
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH₄	IR₃	
* ЛАНТАНОИДЫ	La ⁵⁷ ЛАНТАН 138,9055	Ce ⁵⁸ ЦЕРИЙ 140,12	Pr ⁵⁹ ПРАЗЕОДИЙ 140,9077	Nd ⁶⁰ НЕОДИМ 144,24	Pm ⁶¹ ПРОМЕТИЙ [145]	Sm ⁶² САМАРИЙ 150,36	Eu ЕВРОПИЙ 151
** АКТИНОИДЫ	Ac ⁸⁹ АКТИНИЙ [227]	Th ⁹⁰ ТОРИЙ 232,0381	Pa ⁹¹ ПРОТАКТИНИЙ [231]	U ⁹² УРАН 238,0289	Np ⁹³ НЕПТУНИЙ [237]	Pu ⁹⁴ ПЛУТОНИЙ [244]	Am АМЕРИЦИЙ [243]

IX ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В							
	VI	VII	VIII	30.03.08г.			
		(H)	² He ГЕЛИЙ 4,002602				
N АЗОТ 14,0064	O КИСЛОРОД 15,9994	F ФТОР 18,998403	Ne НЕОН 20,179	<i>дизагг.</i> <i>Менделеев</i>			
P СФОР 30,97376	S СЕРА 32,066	Cl ХЛОР 35,453	Ar АРГОН 39,948				
Cr ХРОМ 51,9961	Mn МАРГАНЕЦ 54,9380	Fe ЖЕЛЕЗО 55,847	Co КОБАЛЬТ 58,9332	Ni НИКЕЛЬ 58,69			
As АРСЕН 74,9216	Se СЕЛЕН 78,96	Br БРОМ 79,904	Kr КРИПТОН 83,80				
Mo МОЛИБДЕН 95,94	Tc ТЕХНЕЦИЙ [98]	Ru РУТЕНИЙ 101,07	Rh РОДИЙ 102,9055	Pd ПАЛЛАДИЙ 106,42			
Sb СВЯТОУСЛОВИЯ 127,80	Te ТЕЛЛУР 126,9045	I ИОД 126,9045	Xe КСЕНОН 131,29				
W ВОЛЬФРАМ 183,85	Re РЕНИЙ 186,207	Os ОСМИЙ 190,2	Ir ИРИДИЙ 192,22	Pt ПЛАТИНА 195,08			
Po ПОЛОНИЙ [209]	At АСТАТ [210]	Rn РАДОН [222]					
105	106	107	108	109			
[262]	[263]	[262]	[265]	[266]			
O₅	RO₃	R₂O₇	RO₄				
I₃	RH₂	RH					
Tb ТЕРБИЙ 158,9254	Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50	Ho ГОЛЬМИЙ 164,9304	Er ЭРБИЙ 167,26	Tm ТУЛЛИЙ 168,9342	Yb ИТЕРБИЙ 173,05	Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,967	
Lr ЛОУРЕНЦИЙ [260]	Bk БЕРКЛИЙ [247]	Cf КАЛИФОРНИЙ [285]	Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [282]	Fm ФЕРМИЙ [287]	Md МЕНДЕЛЕВИЙ [288]	(No) НОБЕЛИЙ [289]	(Lr) ЛОУРЕНЦИЙ [260]



ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия для студентов
педагогических институтов

4-е издание, переработанное

ББК 24.1
П69

Авторы:

Л. В. Бабич, С. А. Балезин, Ф. Б. Гликина, Э. Г. Зак, В. И. Родионова

Рецензент:

кафедра неорганической химии Ярославского
государственного педагогического института
(зав. кафедрой, кандидат педагогических наук *Н. Н. Рунов*)

Учебное издание

**Бабич Лариса Вениаминовна, Балезин Степан Афанасьевич, Гликина Фаина Бори-
совна, Зак Элеонора Герцевна, Родионова Вера Ивановна.**

ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зав. редакцией *А. Н. Соколов*. Редактор *Т. В. Литвиненко*. Младший редактор
Клюева Т. Н. Художник *О. М. Шмелев*. Художественный редактор *И. В. Короткова*.
Технический редактор *С. С. Якушкина*. Корректор *М. Ю. Сергеева*

ИБ № 13409

Сдано в набор 24.05.90. Подписано к печати 24.04.91. Формат 60×90¹/₁₆. Бум.
офс. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 20,0+0,31 форз.
Усл. кр.-отт. 20,75. Уч.-изд. л. 22,14+0,46 форз. Тираж 38 000 экз. Заказ 831.
Цена 2 р. 50 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Министерства
печати и массовой информации РСФСР, М., ул. Мухоморова, 25, индекс 250000

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени полиграфический комбинат
Министерства печати и массовой информации РСФСР, 410004, Саратов, ул. Черны-
шевского, 69.

15614

**Практикум по неорганической химии: Учеб. пособие для
П69 студентов пед. ин-тов / Л. В. Бабич, С. А. Балезин, Ф. Б. Гликина
и др. — 4-е изд. перераб. — М.: Просвещение, 1991. — 320 с.:
ил. — ISBN 5-09-002975-X.**

Пособие написано с учетом современных представлений в области теории
строения и свойств неорганических веществ. В каждом разделе приведены
задачи и упражнения по номенклатуре, методике получения, химическим
свойствам веществ. Даны методические указания по решению основных типов
задач.

Практикум может быть использован не только студентами, но и учителя-
ми химии в организации и проведении практических и лабораторных работ
на уроках в средней школе, в классах с углубленным изучением химии, на
факультативных занятиях, во внеклассной работе.

П 4309000000—474 133—91
103(03)—91

ББК 24.1

ISBN 5-09-002975-X

© Бабич Л. В., Балезин С. А., Гликина Ф. Б. и др., 1991

63 → 100%
1 → x

ПРЕДИСЛОВИЕ

Практикум составлен в соответствии с программой по неорганической химии для биолого-химических и химико-биологических факультетов педагогических институтов. Каждая лабораторная работа по курсу неорганической химии начинается с контрольных вопросов, определяющих ее содержание. Для работ по курсу общей химии даны краткие теоретические введения. Студенты, прежде чем приступить к выполнению работы, должны изучить соответствующий раздел учебника, продумать ход выполнения работы, подобрать необходимую посуду, реактивы и собрать прибор (установку). В конце каждого раздела даны упражнения и задачи, выполнение которых позволит студенту проконтролировать усвоение им изучаемого материала.

Практикум рассчитан на 150—200 ч лабораторных и семинарских занятий. На выполнение каждой работы отводится 3—4 ч учебного времени с учетом обработки полученных результатов.

Одним из обязательных требований при выполнении практикума по данному курсу является индивидуальная работа студента.

В практикуме предусмотрено несколько больше работ, чем рекомендуется программой, для того чтобы можно было, исходя из условий (оборудования, наличия реактивов, посуды и т. д.), выбрать соответствующие работы.

Для подготовки к специальным семинарским занятиям и выполнения упражнений в пособие включены теоретические разделы. Все справочные таблицы приведены в приложении. В четвертое издание практикума внесены существенные изменения. Переработаны разделы: «Техника лабораторных работ», «Расчеты по химическим формулам и уравнениям», «Приготовление растворов». Большое внимание уделено усилению роли самостоятельной работы студентов. В связи с этим увеличена емкость контрольных вопросов, во многих случаях изменены содержание и количество задач, дополнены справочные таблицы.

Для подготовки к семинарским занятиям в практикум введен новый раздел «Энергетика и направленность химических процессов», снабженный справочным материалом. Отдельные разделы практикума дополнены задачами по теме раздела. Внесены изменения и в описание опытов.

Авторы благодарят коллектив кафедры неорганической химии Ярославского ордена Трудового Красного Знамени государственного педагогического института имени К. Д. Ушинского за ценные советы и замечания, сделанные при рецензировании рукописи.

І. ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. ПОРЯДОК РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Общие положения

Перед началом лабораторного практикума по неорганической химии студент должен изучить действующую инструкцию по технике безопасности при работе в данной лаборатории и затем расписаться в специальном журнале.

На весь период практикума студенту отводится постоянное рабочее место. Работа в химической лаборатории только тогда продуктивна, когда она выполняется сознательно с пониманием теоретического ее обоснования. В связи с этим к выполнению каждой лабораторной работы допускаются студенты, предварительно ознакомившиеся с содержанием лабораторной работы, с соответствующими разделами учебника и записями лекций.

Основные правила

Основные правила, которых надо придерживаться при работе в химической лаборатории:

1. Не начинать осуществление опыта пока не станет ясной целью его, пока не проверено наличие оборудования, необходимого для опыта (посуда, приборы, реактивы).

2. При работе точно соблюдать порядок и последовательность операций, указанных в руководстве.

3. Соблюдать все необходимые меры предосторожности, приведенные в данном разделе руководства и в инструкции по технике безопасности.

4. Пользоваться реактивами, приготовленными для данной лабораторной работы. Реактивы общего пользования, а также склянки с концентрированными растворами кислот и щелочей не уносить на рабочее место.

5. Перед использованием реактива внимательно изучить этикетку на склянке с целью установления пригодности реактива для данного опыта.

На этикетке, кроме названия (или формулы), должно быть указание о его чистоте: «технический» (техн.), «чистый» (ч), «чистый для анализа» (чда), «химически чистый» (х. ч.). Этикетки на склянках с растворами должны содержать указания о концентрации раствора.

Если на склянке (банке) с реактивом нет этикетки или надписи пользоваться им без согласования с преподавателем нельзя.

6. Если нет указаний о дозировке реактивов для данного опыта то брать их надо в возможно меньшем количестве (экономия материалов и времени, затрачиваемого на операцию).

7. Излишек реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят, а помещать его (по указанию преподавателя) в специальные склянки-сборники или мусорницы.

8. После употребления реактива банку или склянку тотчас же закрыть пробкой и поставить на место.

9. Сухие реактивы брать фарфоровыми, металлическими, стеклянными ложечками или лопаточками (шпатели), которые должны быть всегда чистыми и сухими. После употребления их следует тщательно обтереть (лучше фильтровальной бумагой).

10. Если реактив отбирают пипеткой, то нельзя той же пипеткой, не вымыв ее, брать реактив из другой склянки.

11. Все опыты проводить в рабочем халате.

12. Во время лабораторной работы соблюдать тишину и порядок.

13. Внимательно следить за ходом опыта и замечать все изменения.

14. Запись наблюдений и уравнений реакций делать сразу же после окончания опыта в лабораторном журнале.

Для лабораторного журнала можно использовать общую тетрадь. На обложке журнала студент записывает свою фамилию и номер группы. Страницы журнала с правой стороны должны иметь поля шириной 3—4 см для замечаний преподавателя.

15. В записи указать дату, название темы, название опыта, краткое его содержание, схему или рисунок прибора, результаты наблюдений, уравнения реакций, расчеты и выводы.

16. После окончания лабораторной работы студент обязан вымыть химическую посуду, привести рабочее место в порядок и предъявить его дежурному по лаборатории для проверки его состояния.

2. ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ¹

При работе в химической лаборатории надо помнить, что при выполнении каждого химического опыта требуется осторожность и внимание!

1. При использовании реактивами необходимо знать их основные свойства: огнеопасность, ядовитость, способность к образованию взрывчатых смесей с другими реактивами.

2. Все работы с сильнопахнущими и ядовитыми веществами,

¹ На их основе с учетом условий лаборатории составляется инструкция по технике безопасности.



Рис. 1. Определение запаха газа.

При определении запаха газа или жидкости нельзя низко наклоняться над сосудом с собранным газом или подносить его близко к лицу. Ток газа с воздухом слегка направлять рукой к себе и осторожно вдыхать его смесь с воздухом.

с концентрированными растворами кислот и щелочей, со щелочными металлами проводить в вытяжном шкафу.

3. При работе в вытяжном шкафу дверцу вытяжного шкафа надо поднять на $1/5$ — $1/4$ высоты ее подъема. После завершения работы ее следует плотно закрыть.

4. Новая или повторная постановка опыта с опасными веществами допускается лишь после получения разрешения на это руководителя работы (преподавателя).

5. Запрещается исследовать свойства веществ без разрешения преподавателя, а также пить воду из химической посуды.

6. Запрещается выполнение опытов в грязной посуде.

7. Без указания преподавателя нельзя проводить никаких дополнительных опытов.

8. Не нюхать выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду. При определении запаха газа или жидкости осторожно вдыхать воздух, слегка направляя рукой ток его от сосуда к себе (рис. 1).

9. При наливании реактивов не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

10. Не наклоняться над сосудом с нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить из сосуда.

11. При нагревании пробирки не держать ее отверстием к себе или в сторону товарищей.

12. При переносе химического стакана с горячей жидкостью необходимо стакан держать обеими руками, подложив под дно стакана полотенце.

—13. Особой осторожности требует работа с аппаратом Киппа при получении водорода, так как при неправильном обращении с аппаратом может произойти взрыв. Поэтому, прежде чем начать работать с этим аппаратом, надо обязательно получить инструктаж у преподавателя и внимательно прочитать описание устройства аппарата Киппа (см. с. 33).

При работе с аппаратом Киппа следует соблюдать такие правила безопасности:

а) категорически запрещается подносить или держать вблизи прибора зажженную горелку;

б) прежде чем начать работу с водородом (при действии кислоты на цинк), необходимо вытеснить воздух из прибора путем трехкратного выпуска в атмосферу, затем проверить газ на чистоту. Для этого надо пробирку обернуть полотенцем и набрать в нее водород (для чего перевернуть пробирку вверх дном). После чего закрыть пробирку пальцем, поднести к зажженной горелке и отвести палец. Если при поджигании будет свистящий звук, значит, водород содержит примесь кислорода воздуха. Чистый водород должен загораться со слабым хлопком. Пробу повторять до тех пор, пока водород не окажется чистым. После этого с водородом можно работать.

14. При разбавлении концентрированных растворов серной кислоты необходимо приливать ее тонкой струйкой в воду, а не наоборот. Желательно работать в резиновых перчатках.

15. Растворять твердые щелочи надо путем постепенного прибавления их к заранее рассчитанному объему воды. Дробить твердые куски едкого кали или натра следует, завернув их в тряпку.

16. При работе с открытым пламенем (~~газовые и спиртовые~~ горелки) сосуды с огнеопасными жидкостями необходимо отставлять от пламени на расстояние не менее 1 м.

17. Переливать из сосуда в сосуд легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ — бензин, спирт, эфир и т. д.) можно на расстоянии не менее 3 м от открытого пламени.

18. Следует помнить, что концентрированная азотная кислота при действии на некоторые органические вещества (скипидар, эфирные масла, промасленную бумагу, ветошь, древесную стружку и т. д.) вызывает их воспламенение.

19. При электролизе растворов некоторых веществ все электрические контакты должны быть хорошо изолированы, так как появление искры может вызвать взрыв водорода.

20. Особую осторожность соблюдать при работе с газовыми горелками. Уходя из лаборатории, проверять, закрыты ли краны газовых горелок.

21. Ни в коем случае нельзя остатки огнеопасных и взрывчатых веществ (щелочные металлы, красный и белый фосфор, сероуглерод, горючие легковоспламеняющиеся жидкости и т. п.) выбрасывать в мусорные ящики, выливать в раковину. Все это необходимо тщательно собирать в предназначенные для этой цели сосуды с соответствующими этикетками.

22. Отработанные (загрязненные) растворы кислот и щелочей нельзя сливать в канализацию. В лаборатории должны быть специальные сосуды для слива.

23. Следует помнить, что щелочные металлы (литий, калий, натрий) являются наиболее активными веществами. При работе с ними следует проявлять особую осторожность.

24. Отходы щелочных металлов массой до 2 г уничтожаются путем растворения их в этиловом спирте.

25. Категорически запрещается накапливать остатки и обрезки щелочных металлов. Надо помнить, что все щелочные металлы должны храниться под слоем обезвоженного керосина, в стеклянных сосудах.

26. В случае воспламенения горючих жидкостей или других веществ быстро погасить горелку, выключить электронагревательные приборы, отставить сосуды с огнеопасными (горючими) веществами и принять следующие меры тушения: а) горящие жидкости прикрыть асбестовым или обычным одеялом или засыпать песком; б) загоревшийся фосфор надо гасить мокрым песком или водой.

27. В случае загорания одежды следует гасить пламя обертыванием в одеяло или пальто и др. Ни в коем случае не бежать.

28. Если загорятся электрические провода, надо немедленно выключить рубильник и тушить пожар имеющимися средствами (песок, вода, асбестовое одеяло).

3. ПРАВИЛА ОКАЗАНИЯ ПЕРВОЙ МЕДИЦИНСКОЙ ПОМОЩИ

1. В случае ожога (пламенем горелки или нагретыми предметами) обожженное место смочить концентрированным раствором перманганата калия, еще лучше протереть это место кристалликами перманганата калия так, чтобы кожа побурела, или же приложить ватку, смоченную жидкостью от ожогов (из аптечки).

При сильных ожогах немедленно обращаться к врачу.

2. При отравлении сероводородом, хлором, парами брома, оксидами азота, оксидом углерода (II) немедленно вывести пострадавшего на свежий воздух и срочно вызвать врача.

3. Если на лицо или руки попадут брызги кислоты, надо тотчас же смыть их водой, после чего промыть пораженное место разбавленным раствором соды. Щелочь смывают водой до тех пор, пока пострадавший участок кожи не перестанет быть скользким.

Затем промыть его 2%-ным раствором уксусной кислоты.

4. ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

Необходимой принадлежностью химической лаборатории являются весы, поэтому умение обращаться с ними требуется от каждого работающего в лаборатории. Обычно в химических лабораториях применяют теххимические и аналитические весы.

Теххимические весы позволяют определять массу с погрешностью до 0,01 г. Их часто используют для взвешивания исходных веществ и полученных продуктов. Аналитические весы являются наиболее чувствительными. Их применяют преимущественно при анализах. На этих весах взвешивание производят с погрешностью до 0,0001—0,0002 г. (Работе на аналитических весах студенты обучаются на занятиях по аналитической химии.)

К каждому типу весов полагаются свои гири.

Набор гирь для теххимических или аналитических весов, помещенный в специальный футляр, называют разновесом.

Технохимические и аналитические весы бывают одно- и двухчашечные.

Технохимические двухчашечные весы (рис. 2) устанавливают на столе так, чтобы стойка весов 1 находилась в строго вертикальном положении. В случае необходимости регулированием установочных ножек-винтов 2 добиваются того, чтобы весы стояли точно по отвесу, который подвешен к стойке.

Технохимические весы имеют приспособление, называемое арретиром, которое поддерживает чашки весов, когда они находятся в нерабочем (арретированном) положении, и этим освобождаются от нагрузки призмы весов. Чтобы привести весы в рабочее положение, нужно опустить арретир. Для этого служит маховичок (иногда рукоятка) 3, при поворачивании которого арретир опускается и чашки весов повисают на стремнях 4, опирающихся на призмы 5 коромысла 6.

Приступая к взвешиванию, прежде всего следует убедиться, что весы работают правильно и показаниям их можно верить. Для этого опускают арретир и наблюдают за отклонениями стрелки 7 по шкале 8. Если весы установлены и работают правильно, то стрелка будет одинаково отклоняться как вправо, так и влево от среднего деления шкалы. Это будет свидетельствовать о том, что чашки весов находятся в равновесии. Если отклонение в одну из сторон будет больше, чем в другую, нужно отрегулировать весы до равновесия, передвигая по винтовой нарезке один из грузиков 9 в ту или иную сторону. Убедившись в равновесии весов, присту-

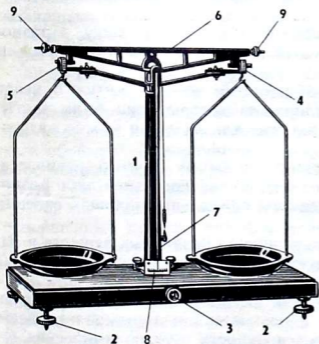


Рис. 2. Технохимические весы:
1 — стойка весов; 2 — установочный винт;
3 — маховичек; 4 — стремья; 5 — призма;
6 — коромысло; 7 — стрелка; 8 — шкала;
9 — грузики.

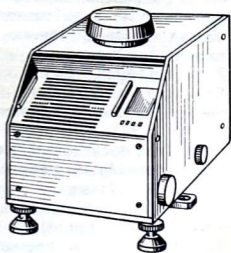


Рис. 3. Одночашечные весы.

пают к взвешиванию; взвешиваемый предмет ставят на левую чашку весов, а на правую пинцетом кладут гирьки (разновески) по порядку, начиная с самых крупных.

Снимать и класть разновески следует только при арретированных весах.

Положив гирьку, освобождают арретир и следят за стрелкой весов. Если равновесия нет, вновь арретируют весы и прибавляют следующую по порядку гирьку и так продолжают до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Взвешивание можно считать законченным, когда отклонение стрелки в правую и левую стороны от средней черты шкалы станет одинаковым или будет отличаться не более чем на одно деление шкалы.

Массу (сумма масс положенных гирь) подсчитывают из записанных по отдельности масс разновесок. Их проверяют по пустым гнездам футляра, а затем при укладывании гирек в футляр.

При взвешивании на теххимических весах необходимо соблюдать следующие правила:

1. Не ставить на чашки весов горячие, мокрые и грязные предметы. При работе с жидкостями ни в коем случае не допускать попадания жидкости на весы и разновески. Особая осторожность необходима при взвешивании кислот.

2. Не помещать взвешиваемое вещество непосредственно на чашку весов.

Твердые вещества для взвешивания помещать на часовые стекла, в бюксы, в химические стаканы, на листочки бумаги. Жидкости взвешивать в бюксах или в стаканах. Предварительно надо определить массу тары.

3. Взвешиваемый предмет помещать на левую чашку, а разновески — на правую. Взвешиваемый предмет и разновески должны находиться посередине чашек.

4. Разновески брать только пинцетом и при снятии с весов класть сразу в те гнезда футляра, из которых они были взяты; нельзя класть разновески на стол, так как их легко можно загрязнить или потерять.

5. Не брать для взвешивания гирьки из другого разновеса. Если для уравновешивания предмета не хватило какой-либо разновески, это значит, что не соблюдался правильный порядок взвешивания.

6. При последовательном взвешивании различных веществ в одной лабораторной работе следует пользоваться одними и теми же весами и разновесом.

7. После взвешивания ничего не оставлять на весах. По окончании работы проверить весы и разновески и арретировать весы.

8. В случае обнаружения неисправности в теххимических весах, устранить которую работающий своими силами не может, следует немедленно сообщить об этом преподавателю или лаборанту.

Одночашечные весы (рис. 3) предназначены для быстрого взвешивания без использования разновесов. Весы рассчитаны на взвешивание навесок массой до 200 г.

Конструкция весов для быстрого взвешивания не позволяет помещать на чашку весов навеску при закрепленной чашке (так как арретирование отсутствует), поэтому при использовании таких весов необходима большая осторожность. Для взвешивания следует включить осветитель весов с помощью тумблера, расположенного на задней панели корпуса весов, затем установить нуль, используя рукоятку, помещенную на правой стороне весов. Рукоятка обычно окрашена в цвет, отличный от цвета корпуса весов. Осторожно поставив на чашку весов взвешиваемое вещество, помещенное обязательно в стеклянную или фарфоровую тару, записать показания, появившиеся на освещенной шкале. Цифры на шкале указывают граммы, одно деление шкалы соответствует 0,1 г. Точность взвешивания в интервале 5—200 г составляет 0,1 г. Чтобы убедиться в том, что весы работают с удовлетворительной точностью в интервале 0—5 г, необходимо откалибровать шкалу с помощью разновесок.

5. ЛАБОРАТОРНЫЕ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

В лаборатории применяют различные нагревательные приборы: спиртовые и газовые горелки, электрические плитки, бани, муфельные печи и т. п.

Спиртовые горелки обычно бывают стеклянные с притертым колпачком (рис. 4). В них наливают денатурированный спирт и снабжают фитилем из некрученых ниток. Спиртовые горелки дают не очень горячее пламя. После окончания работы горелку закрывают колпачком, чтобы спирт не испарялся.

Газовые горелки. Наиболее часто применяют газовые горелки Бунзена и Теклю.

Устройство горелки Бунзена схематически показано на рисунке 5, а. Для того чтобы ознакомиться с устройством горелки, нужно отвинтить трубку 1, тогда обнаружится отверстие 2, через которое вытекает газ. Воздух в горелку поступает через отверстия в трубке и обойме 3. Поворачивая обойму, можно отверстие для воздуха либо закрыть, либо открыть в большей или меньшей степени, регулируя тем самым доступ воздуха.

Горелка Теклю с регулировочным диском (рис. 5, б) — более совершенный прибор, так как в ней можно точнее регулировать не только доступ воздуха, но и приток газа.

Приток газа регулируют при помощи винта 3. Воздух в верхнюю трубку 1 поступает через щель между конусообразно расширенным основанием трубки и диском 2, насаженным на винтовую нарезку. Поворачивая диск, можно изменять ширину щели и тем регулировать приток воздуха в горелку. Наибольшее количество теплоты выделяется при полном сгорании газа, когда образуется несветящееся пламя. При недостатке воздуха светильный газ сгорает не полностью, при этом выделяется углерод, раскаленные частички которого и обуславливают свечение пламени. При прекращении доступа воздуха в горелку пламя становится коптящим.

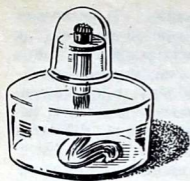


Рис. 4. Спиртовая горелка.

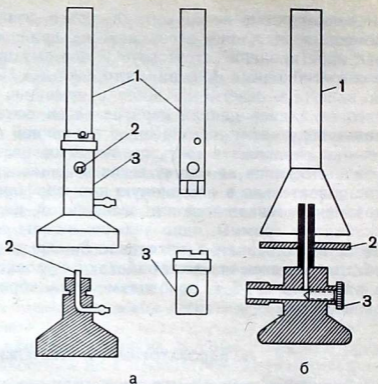


Рис. 5. Газовые горелки:

a — горелка Бунзена: 1 — трубка; 2 — отверстие; 3 — обойма; *б* — горелка Теклю: 1 — трубка; 2 — диск; 3 — винт.

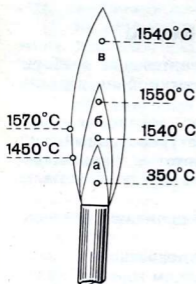


Рис. 6. Температура пламени газовой горелки.

Учитывая наличие зон конуса в несветящемся пламени и, следовательно, различных температур пламени, можно сделать заключение, в какой части пламени осуществлять нагревание, например, пробирки с реактивами для опыта. Пробирку надо нагревать в верхней трети части пламени.

В несветящемся пламени (рис. 6) можно различить три зоны конуса: внутреннюю *a*, где происходит смешивание воздуха с газом и где нет горения; среднюю *б*, где сгорание газа происходит не полностью (вследствие наличия продуктов распада составных частей природного газа эта часть пламени имеет восстановительный характер); внешнюю *в*, где происходит полное сгорание газа (эта часть пламени обладает окислительными свойствами вследствие некоторого избытка кислорода воздуха). Приблизительные температуры в различных местах газового пламени указаны на рисунке 6.

Зажигать газовую горелку нужно только через 1—2 с после пуска газа и при небольшом доступе воздуха. Затем следует отрегулировать доступ воздуха так, чтобы пламя стало несветящимся. Если пускать газ в горелку при полном доступе воздуха и зажженную спичку поднести к горелке одновременно с пуском газа, то иногда наблюдается так называемый проскок пламени: газ воспла-

меняется непосредственно у отверстия 2 (см. рис. 5, а), тогда как нормально он должен гореть при выходе из верхнего конца трубки 1, а не внутри ее.

Проскок пламени может получиться и в процессе работы. Обычно при проскоке слышится характерный хлопок, пламя делается узким, трубка горелки сильно нагревается и появляется неприятный запах продуктов неполного сгорания светильного газа. «Проскочившее» пламя нужно тотчас же погасить, повернув газовый кран, и вновь зажечь при закрытом поддувале через 1—2 с после пуска газа. Если проскок обнаружен не сразу и трубка горелки успела сильно нагреться, надо подождать, пока она охладится, и лишь затем вновь зажечь газ.

Для получения широкого и плоского пламени на газовую горелку надевают специальную насадку «ласточкин хвост» (рис. 7).

В лабораторной практике иногда требуется более высокая температура, чем та, которую дают спиртовые или газовые горелки. В этом случае пользуются *паяльными горелками* (рис. 8). Паяльная горелка отличается от обычной газовой тем, что в нижней ее части имеются две трубки с кранами, по одной из которых 1 подводится воздух, по другой 2 подводится газ. При зажигании горелки открывают газовый кран трубки 2 и поджигают газ, затем постепенно подают воздух. Путем регулировки поступления газа и воздуха получают пламя требуемой величины и температуры.

Необходимо помнить, что природный газ ядовит — нельзя допускать утечки газа!

Газовые краны должны быть плотно закрыты, когда не пользуются горелкой. Некоторые компоненты природного газа имеют запах, поэтому утечку газа можно обнаружить и принять соответствующие меры.

Бани. Для продолжительного нагревания в пределах температур 100—300 °С применяют бани: водяную, песчаную и др. *Водяная баня* представляет собой металлический сосуд, который закрывают несколькими концентрическими плоскими кольцами различного диаметра, налагающимися одно на другое (рис. 9). При пользовании баней ее заполняют водой на 2/3 объема, ставят на

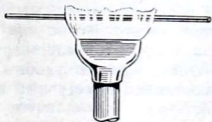


Рис. 7. Насадка «ласточкин хвост».

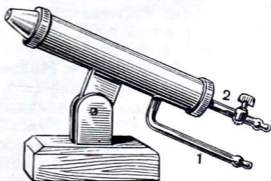


Рис. 8. Паяльная горелка: 1 — трубка для подвода воздуха; 2 — трубка для подвода газа.

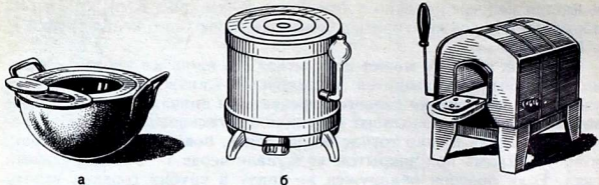


Рис. 9. Бани:

а — водяная; б — водяная с электрообогревом.

Рис. 10. Муфельная печь.

треножник и нагревают воду до кипения. При этом надо следить, чтобы вода полностью не выкипала. Для получения более высоких температур в сосуд заливают вместо воды масло или концентрированный раствор какой-нибудь соли (хлорида натрия, хлорида кальция и др.). *Песчаная баня*, также часто применяющаяся в лаборатории для медленного и постепенного нагревания, представляет собой металлическую чашу или сковородку, заполненную сухим чистым песком, прокаленным для удаления из него органических примесей. Нагревание песчаной бани проводят так же, как и водяной, пламенем газовой горелки. Используются также водяные и песчаные бани с электрообогревом (рис. 9, б).

Печи. Для получения температуры 600—1000 °С применяется электрическая печь — *муфельная* (рис. 10). Муфельная печь состоит из четырехугольного каркаса, открытого с одной стороны, изготовленного из огнеупорной глины или другого огнеупорного материала. Каркас снаружи обмотан проволокой с высоким сопротивлением для нагревания и изолирован асбестом. Каркас заключен в металлическую оболочку с дверкой также из огнеупорного материала. С помощью особого регулировочного устройства печь может нагреваться в определенных интервалах температур. Подключают муфельную печь в осветительную сеть. Перед этим следует проверить, соответствует ли напряжение сети напряжению, указанному на подводящих клеммах печи.

Электрические плитки. В лабораториях, в которых нет газа, или в тех случаях, когда требуется нагревание, а пользоваться горелками нельзя (например при перегонке воспламеняющихся легколетучих жидкостей) применяют электрические плитки. Электроплитки бывают различного размера, с открытой или закрытой спиралью (рис. 11). *Плитки с закрытой спиралью* удобны и безопасны при работе с легковоспламеняющимися и летучими веществами. Они имеют поверх спирали пластинку — металлическую, асбестовую или талько-шамотную. Последние две устойчивее к действию химических реагентов.

Плитки с открытой спиралью применяют в тех случаях, когда нет опасности попадания на спираль нагреваемого вещества. Они



а



б

Рис. 11. Электрические плитки:
а — закрытого типа; б — с открытой спиралью.



Рис. 12. Колбонагреватель.

удобны тем, что при перегорании спирали ее легко можно заменить.

Для нагревания круглодонной стеклянной посуды применяют колбонагреватели (рис. 12). Они выше обычных плиток и имеют конусообразное углубление. Нагревательная спираль у колбонагревателей расположена по конусу керамики и почти полностью углублена в нее.

Для регулирования температуры в электронагревательных приборах их можно включать через реостат.

6. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА И ОБРАЩЕНИЕ С НЕЮ

Основным требованием, предъявляемым к *стеклянной посуде*, является ее химическая и термическая устойчивость. Химическая устойчивость — это свойство стекла противостоять разрушающему действию растворов щелочей, кислот и других веществ. Термическая устойчивость — способность посуды выдерживать резкие колебания температуры.

Лучшим стеклом считается *пирекс*, оно обладает термической и химической устойчивостью, имеет малый коэффициент расширения. Пирексное стекло содержит 80% оксида кремния (IV). Температура размягчения его $+620^{\circ}\text{C}$. Для проведения опытов при высоких температурах используют *кварцевую посуду*. Кварцевое стекло содержит 99,95% оксида кремния (IV), температура размягчения его $+1650^{\circ}\text{C}$.

Лабораторную посуду изготовляют в основном из стекла типов ТУ (термически устойчивое), ХУ-1 и ХУ-2 (химически устойчивое). Содержание оксида кремния (IV) в обычном лабораторном стекле составляют $\sim 70\%$.

На рисунках 13—26 представлена стеклянная посуда, применяемая в лабораторной практике.

Пробирки простые и калиброванные (рис. 13) используют для проведения опытов с небольшим количеством реактивов. Объем реактива в пробирке не должен превышать половины объема пробирки.

Лабораторные стаканы (рис. 14) выпускают различ-

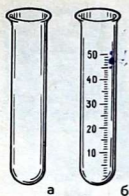


Рис. 13. Пробирки:
а — простая;
б — калиброванная.

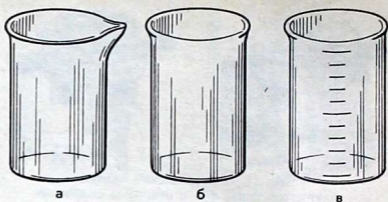


Рис. 14. Химические стаканы:
а — с носиком; б — без носика; в — калиброванный.

ных размеров, с носиком и без носика, простые и калиброванные. Стаканы предназначены для выполнения разнообразных лабораторных работ.

Колбы (рис. 15) различного размера и формы (*плоскодонные, круглодонные, конические*) широко применяют в лабораторной практике.

Колба Вюрца представляет собой круглодонную колбу с отводной трубкой под углом $60-80^\circ$ (рис. 16). Ее используют для получения газов, для отгонки жидкостей при атмосферном давлении.

Реторты (рис. 17) используют для различных препаративных работ (для получения HNO_3 и др.).

Воронки (рис. 18). Химические служат для фильтрования и переливания жидкостей; *капельные* воронки используют для введения в реакционную среду жидких реактивов небольшими порциями. Воронки *делительные* применяют для разделения несмешивающихся жидкостей.

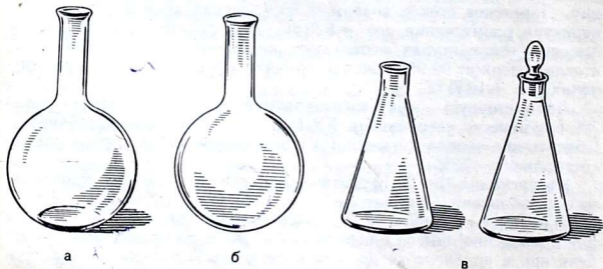


Рис. 15. Колбы:
а — плоскодонная; б — круглодонная; в — конические.



Рис. 16. Колба
Вюрца.

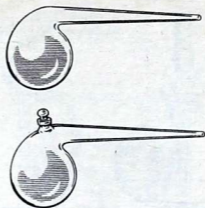


Рис. 17. Реторты.

Капельницы (рис. 19) используют для введения реактивов небольшими порциями, по каплям.

Бюксы (рис. 20) предназначены для взвешивания и хранения жидких и твердых веществ.

Часовое стекло (рис. 21) используют для взвешивания твердых веществ.

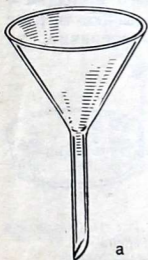
Холодильники (рис. 22) — приборы для охлаждения и конденсации паров, образующихся при нагревании различных веществ. Их применяют при перегонке, экстракции и других процессах.

Стеклянные ванны (рис. 23) используют для собирания газов над водой.

Кристаллизаторы (рис. 24) применяют для получения кристаллов веществ из насыщенных растворов.

Рис. 18. Воронки:

а — химическая; б — капельная; в — делительная.



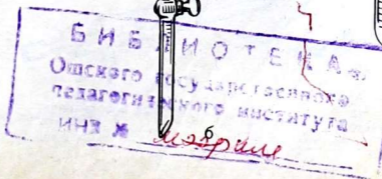
а



б



в



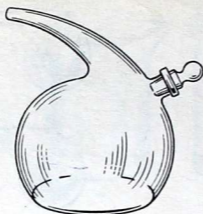


Рис. 19. Капельницы.

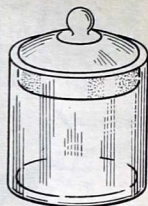


Рис. 20. Бюкс.

А л л о н ж и (рис. 25) играют роль соединительных элементов в установках по перегонке веществ (см. рис. 87) и т. п.

Э к с и к а т о р ы (рис. 26) применяют для высушивания и хранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха. Нижнюю часть эксикатора заполняют водопоглощающими веществами (прокаленный хлорид кальция, концентрированная серная кислота, оксид фосфора (V) и др.). Над поглотителем на фарфоровом вкладыше помещают бюксы или тигли с веществами, подлежащими осушке.

Ф а р ф о р о в а я п о с у д а по сравнению со стеклянной обладает большей химической устойчивостью к кислотам и щелочам, большей термостойкостью. Фарфоровая посуда также разнообразна по форме и назначению.

Ф а р ф о р о в ы е ч а ш к и (рис. 27) используют для выпаривания и упаривания растворов.

Ф а р ф о р о в ы е т и г л и (рис. 28) — для прокаливания веществ. При прокаливании веществ тигли закрепляют в проволочных треугольниках с фарфоровыми трубками (рис. 29).

Ф а р ф о р о в ы е с т у п к и с п е с т и к о м (рис. 30) применяют для измельчения твердых веществ. Перед работой ступка должна быть тщательно вымыта и высушена. Вещество насыпают в ступку в количестве не более $1/3$ ее объема (иначе оно будет выбрасываться из ступки при измельчении). При растворении твердого вещества в ступке (с одновременным растиранием) вначале насыпают твердое вещество, а затем к нему постепенно небольшими порциями при



Рис. 21. Чашовое стекло.

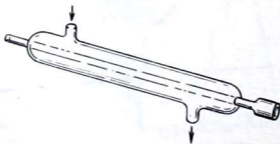


Рис. 22. Водяной холодильник.



Рис. 23. Стеклянная ванна.



Рис. 24. Кристаллизатор.

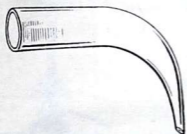


Рис. 25. Аллонж.



Рис. 26. Эксикатор.



Рис. 27. Фарфоровая чашка.



Рис. 28. Фарфоровый тигель с крышкой.

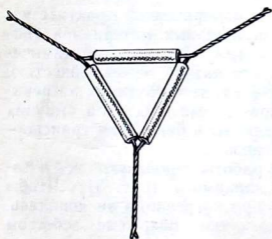


Рис. 29. Проволочный треугольник с фарфоровыми трубками.



Рис. 30. Фарфоровая ступка с пестиком.

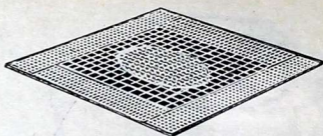
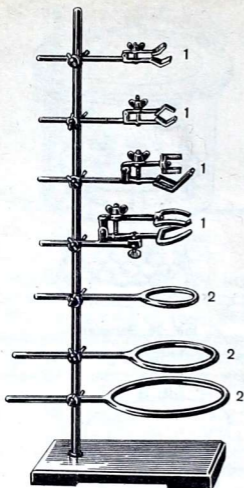


Рис. 31. Лабораторный штатив:
1 — лапки; 2 — кольца.

←
Рис. 32. Асбестовая сетка.

круговом движении пестика добавляют жидкость. Всю жидкость, которую берут для растворения, употреблять не следует: не менее $\frac{1}{3}$ количества ее оставляют для того, чтобы по окончании растворения сполоснуть ступку и обмыть пестик, после чего этот раствор добавляют к полученному.

Пластмассовая посуда. В лабораторной практике используют посуду, изготовленную из полимерных материалов (полиэтилен, полипропилен, фторопласт и др.). При высокой химической устойчивости такая посуда обладает низкой термостойкостью, и поэтому ее обычно используют в работах, не требующих нагревания. Из полиэтилена изготавливают воронки для жидких и сыпучих веществ, промывалки, капельницы, флаконы и банки для транспортировки и хранения химических реактивов.

Для закрепления посуды во время работы используют железные штативы с кольцами 2 и лапками 1 (рис. 31). Чтобы стеклянная посуда (стаканы, колбы) при нагревании не лопалась, ее устанавливают на металлические сетки, покрытые асбестом (рис. 32).

Для защиты жидкости от загрязнений при нагревании в стаканах или при выпаривании в чашках рекомендуется стаканы покрывать часовым стеклом или сверху закреплять воронку (рис. 33). Фарфоровые чашки и тигли, а также стеклянные реторты и пробир-

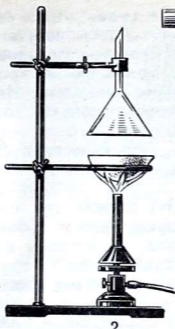
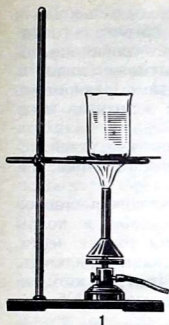


Рис. 34. Держатель для пробирок.

Рис. 33. Нагревание (1) и выпаривание (2) жидкостей.

ки обычно нагревают на «голом огне» (т. е. без сетки). При нагревании стеклянных реторт и пробирок необходимо сначала прогреть их, вода осторожно пламенем горелки под пробиркой или ретортой. При непродолжительном нагревании пробирку не укрепляют в зажиме, а держат в руке или вставляют в держатели (рис. 34).

Сильно нагретую химическую посуду, особенно стеклянную, нельзя сразу ставить на холодную или мокрую поверхность стола или подставки железного штатива. Но посуду с кипящей водой или раствором можно погружать в холодную воду или охлаждать стру-

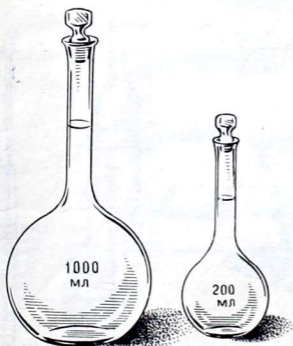


Рис. 35. Мерные колбы.

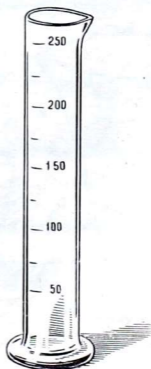


Рис. 36. Мерный цилиндр.

ей воды из-под крана, следя за тем, чтобы капли воды не попадали на не заполненную жидкостью часть сосуда. При нагревании жидкости в пробирке нельзя нагревать последнюю выше уровня жидкости или только у дна. В первом случае пробирка может лопнуть, во втором возможен выброс жидкости. Необходимо равномерно нагревать пламенем ту часть пробирки, которая заполнена жидкостью.

Мерная посуда. Для измерения объемов жидкостей используют мерную посуду: мерные колбы, цилиндры, мензурки, пипетки.

Мерные колбы (рис. 35) служат для приготовления растворов точной концентрации и представляют собой плоскодонные колбы с длинным и узким горлом, на котором нанесена тонкая черта. Эта отметка показывает границу, до которой наливают жидкость.

Цифры на колбе показывают объем жидкости (мл), на который она рассчитана. Мерные колбы имеют притертые пробки. Обычно применяют колбы на 50, 100, 250, 500 и 1000 мл.

Мерные цилиндры (рис. 36) представляют собой толстостенные стеклянные сосуды, которые для большей устойчивости имеют широкое основание (дно). Снаружи на стенках цилиндров нанесены деления, указывающие объем (в мл). Мерные цилиндры бывают различной емкости: от 10 мл до 2 л. Их назначение — измерять (с определенной погрешностью) различные объемы жидкости. Вместо цилиндров применяют иногда мензурки (рис. 37). Это сосуды конической формы с делениями на стенке.

Назначение их такое же, как и мерных цилиндров.

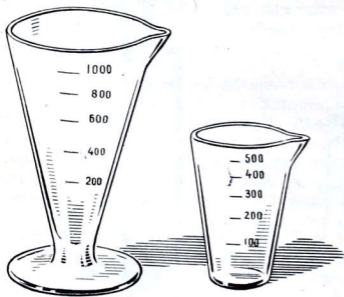


Рис. 37. Мензурки.

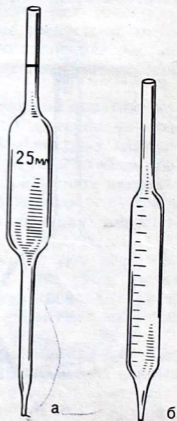


Рис. 38. Пипетки:
а — обыкновенная; б — градуированная.

Для отбора точно определенных объемов жидкостей служат пипетки (рис. 38). Они представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посередине. Нижний конец пипетки слегка оттянут и имеет внутренний диаметр 1 мм. На верхнем конце пипетки, выше расширения, имеется метка, до которой набирают жидкость. Некоторые пипетки снабжены двумя метками: в верхней и нижней частях пипетки. Нужный объем жидкости в этом случае заключается между обеими метками. Обычно пипетки бывают емкостью от 1 до 100 мл. Для отмеривания различных объемов жидкостей применяют пипетки в виде градуированной трубки (рис. 38).

Мытье и сушка посуды

Посуда, употребляемая для опытов, должна быть чистой, ее моют водопроводной водой с помощью специальных щеток — ершиков (рис. 39), а затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой. Если посуда очень загрязнена, к воде прибавляют немного соляной кислоты или моют ее «хромовой смесью» (смесь дихромата калия с концентрированной серной кислотой). Вымытую посуду оставляют сохнуть перевернутой вверх дном на сушильной доске (рис. 40). Если необходимо быстро высушить посуду, ее помещают в сушильный шкаф (рис. 41). Мерную посуду моют тотчас же после употребления. Сушить мерную посуду в сушильном шкафу при высокой температуре не рекомендуется из-за гистерезиса стекла.

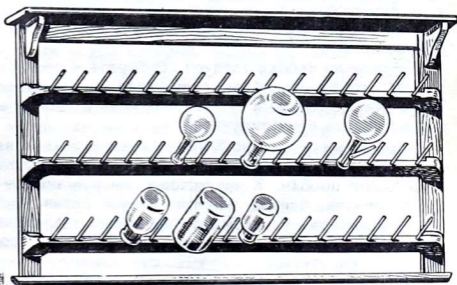


Рис. 40. Сушка посуды.



Рис. 39. Щетки (ершики) для мытья посуды.

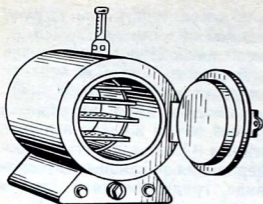


Рис. 41. Электрический сушильный шкаф.



Рис. 42. Пресс для пробок (пробкомялка).

7. ПРОБКИ И ОБРАЩЕНИЕ С НИМИ

В лаборатории употребляют три вида пробок: корковые, резиновые и стеклянные. Наиболее широко применяют резиновые пробки. Прежде чем налить в сосуд жидкость или наполнить его каким-либо веществом, нужно подобрать к этому сосуду пробку, которая должна хорошо его закрывать: для этого *корковая пробка* по диаметру должна быть всегда немного больше горлышка сосуда и входить в него с трудом. Для приспособления к данному сосуду корковую пробку обжимают в специальном прессе (рис. 42). Если пресса нет, пробку следует обмять, например, деревянной доской. Если вначале поместить в сосуд какое-нибудь вещество, а потом подбирать пробку, то нельзя быть уверенным в том, что в него не попадут примеси.

Резиновую пробку следует подбирать к соответствующему сосуду так, чтобы она более чем наполовину входила в отверстие. Это особенно важно в том случае, если в пробку в дальнейшем будут вставлять стеклянную трубку.

Корковыми и резиновыми пробками нельзя закрывать сосуды с концентрированными кислотами и щелочами, так как последние разрушают пробки. К веществам, разрушающим резину, относят также бензин, бензол, ацетон. Новые резиновые пробки бывают обсыпаны сверху тальком или другими минеральными веществами. Поэтому, прежде чем закрывать сосуд новой пробкой, ее следует обмыть и вытереть.

При мытье посуды одновременно должна быть вымыта и резиновая пробка, чтобы не было загрязнения помещенного в сосуд вещества. Если резиновая пробка долго находится в работе или часто подвергается влиянию относительно высоких температур, она растрескивается или затвердевает, делается негодной. Чтобы избежать этого, резиновые пробки пропитывают (в течение 1 мин) парафином, нагретым до 100 °С. Затем их помещают в сушильный шкаф на проволочную сетку, под которую положен кусок картона или

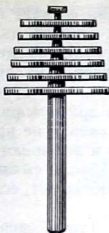


Рис. 43. Набор сверл для пробок.

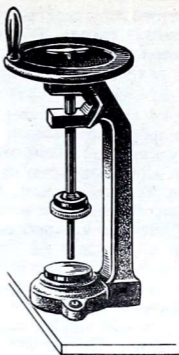


Рис. 44. Сверлильный станок для пробок.

асбеста. Сушильный шкаф нагревают до $100\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом парафин пропитывает резину. Обработанная таким путем пробка не будет затвердевать или трескаться. Так же обрабатывают резиновые трубки особенно при работе с такими веществами, как хлор, который довольно быстро разрушает резину.

При сборке многих приборов иногда требуется просверлить пробку, чтобы вставить стеклянную трубку, термометр и т. д. Для сверления пробок применяют сверла (рис. 43) или специальные станки (рис. 44). Сверла представляют собой набор металлических трубок разного диаметра, один конец которых снабжен ручкой, а другой заточен.

Прежде чем просверлить отверстие в пробке, необходимо выбрать соответствующее сверло. Для корковой пробки диаметр сверла должен быть несколько меньше диаметра стеклянной трубки, которая будет вставляться в эту пробку. Диаметр сверла для резиновой пробки должен соответствовать диаметру вставляемой стеклянной трубки или быть немного больше его.

Сверлить пробку обязательно следует с ее узкого основания, предварительно наметив место отверстия. При сверлении пробку берут в левую руку, а в правую — сверло, на которое легко нажимают, все время поворачивая его. Необходимо следить за тем, чтобы сверло шло перпендикулярно к основанию пробки. В противном случае канал будет косым. После того как пробка просверлена, сверло вынимают и находящуюся внутри его вырезанную часть пробки выбивают сверлом меньшего диаметра или специальной палочкой, которая имеется при каждом наборе сверл. Если выбитая из сверла пробка не повреждена, ее не следует выбрасывать: она может пригодиться в работе.

Сверлить резиновую пробку нужно так же, как и корковую, но

вследствие упругости резины и большого трения следует производить смазку сверла. В качестве смазывающих веществ, облегчающих сверление резиновых пробок, обычно употребляют вазелиновое масло, глицерин или раствор щелочи. Когда сверло будет близко к выходу, пробку ставят широким основанием на другую пробку (но не на стол или стул!) и сильным нажимом при поворачивании сверла прорезают пробку, следя за тем, чтобы сверло не врезалось в другую пробку. После этого вынимают сверло и выбивают из него пробку. Просверленную пробку обмывают водой, если смазкой служил раствор щелочи или глицерина, или просто обтирают, если смазкой было вазелиновое масло.

От частого употребления сверла тупятся. Тупое сверло рвет пробку, а не режет ее. Чтобы наточить сверло, применяют специальные ножи для точки сверл. Сверло надевают на конус ножа, прижимают нож к сверлу, при поворачивании ножа сверло, неподвижно зажатое в левой руке, точится довольно быстро.

Стеклянные пробки всегда составляют часть какого-либо сосуда или прибора. Применяют их во всех случаях, когда нужна особая тщательная закупорка, гарантирующая полную герметичность, и когда вещество, находящееся в сосуде, может разрушать корковую или резиновую пробку. Стеклянные пробки должны быть хорошо шлифованы к горлышку. При хранении пустого сосуда между пробкой и горлышком обязательно следует прокладывать кусочек чистой бумаги, чтобы пробку случайно «не заело». Если пробку «заело», следует осторожно постучать по выступающей из горлышка сосуда части пробки снизу вверх деревянной палочкой. Постукивать нужно со всех сторон, но так, чтобы не разбить сосуд или не отколоть часть пробки. Если же этот способ не помогает, то следует осторожно прогреть горлышко сосуда на коптящем пламени горелки, избегая нагревания пробки. При нагревании горлышко несколько расширится, и пробку можно будет вынуть. Этот прием допустим только в том случае, когда вещество, содержащееся в сосуде, не огнеопасно. У сосудов, содержащих огнеопасные вещества, обертывают горлышко тряпкой (ватой и др.) и льют на него горячую воду, чтобы вызвать расширение горлышка сосуда.

8. ФИЛЬТРОВАНИЕ

Для отделения жидкостей от мелких твердых частичек применяют фильтрацию, т. е. процеживание жидкости через мелкопористые материалы — фильтр, который пропускает жидкость и задерживает на своей поверхности твердые частицы. Жидкость, прошедшая через фильтр и освобожденная от находившихся в ней твердых примесей, называется *фильтратом*. В лабораторной практике обычно применяют гладкие и складчатые фильтры, сделанные из непроклеенной фильтровальной бумаги.

Для приготовления *гладкого фильтра* берут листок фильтровальной бумаги, имеющий форму квадрата (рис. 45), и складывают сначала вдвое (1), а потом вчетверо (2). Угол сложенного квадрата

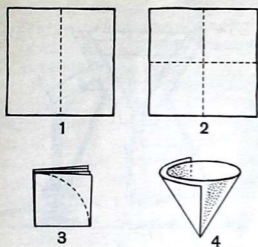


Рис. 45. Приготовление гладкого фильтра.

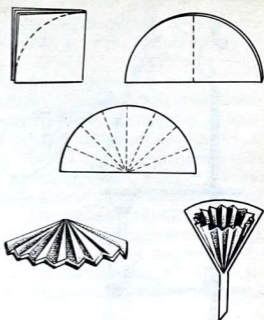


Рис. 46. Приготовление складчатого фильтра.

обрезают ножницами по дуге (3), отделяют пальцем один слой бумаги от трех остальных и расправляют. Получается конус (4). Полученный фильтр вкладывают в воронку так, чтобы он плотно прилегал к ее стенкам, затем, слегка прижимая бумагу пальцем к стеклу воронки, смачивают фильтр небольшим количеством воды. Для увеличения площади фильтрации применяют *складчатые фильтры* (рис. 46). О приемах изготовления складчатого фильтра следует спросить у преподавателя. Размер фильтра — гладкого и складчатого — должен быть таков, чтобы верхний край его не доходил до края воронки на 3—5 мм. При фильтровании воронку укрепляют на кольце штатива. Вливать жидкость в воронку следует по стеклянной палочке. Воронку устанавливают так, чтобы конец ее касался стенки сосуда для сбора фильтрата (рис. 47).

Когда требуется отфильтровать горячий раствор (например, для перекристаллизации соли), применяют специальную воронку для горячего фильтрования с электрическим или водяным обогревом. *Воронка с электрическим обогревом* представляет собой металлическую воронку с двойными стенками, между которыми вмонтирован нагревательный элемент. *Воронка с водяным обогревом* имеет двойные металлические стенки и боковой отросток, соединяющийся с полостью воронки (рис. 48). Между стенками налита вода. Боковой отросток служит для нагревания воды. В воронку для горячего фильтрования вставляют обычную воронку с короткой трубкой и складчатым бумажным фильтром. После того как стеклянная воронка прогреется, подставляют широкий стакан (или кристаллизатор) и быстро фильтруют горячий раствор, все время подливая его небольшими порциями по стеклянной палочке.

Часто применяют *фильтрование под вакуумом*, иначе его назы-

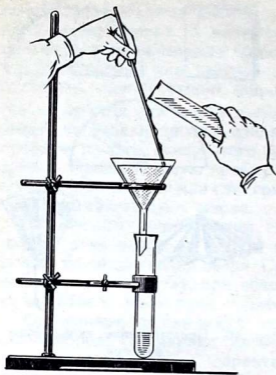
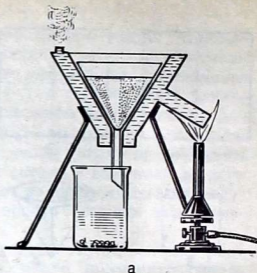
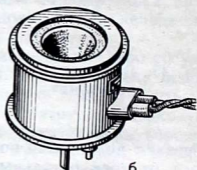


Рис. 47. Фильтрация.



а



б

Рис. 48. Воронки для горячего фильтрования:

а — с водяным обогревом; б — с электрическим обогревом.

вают *отсасыванием*. Отсасывание используют для ускорения фильтрования и более полного освобождения осадка от раствора. Для этой цели собирают прибор, изображенный на рисунке 49. Он состоит из колбы Бунзена 1 («сосалки»), фарфоровой воронки Бюхнера 2, предохранительной склянки 3 и водоструйного вакуум-насоса 4, обычно устанавливаемого в лаборатории на постоянном месте. Размер фарфоровой воронки Бюхнера для отсасывания выбирают, сообразуясь с количеством осадка. Чем больше осадка, тем крупнее должна быть воронка. Предохранительную склянку 3 ставить обязательно, так как она предупреждает возможность переброса воды из водоструйного насоса в колбу. Переброс воды иногда происходит из-за изменения давления воды в водопроводе. В случае переброса надо разъединить колбу и предохранительную склянку и вновь соединить их только тогда, когда из склянки уйдет вся вода. Внутри воронки 2 на сетчатое дно ее кладут два кружка фильтровальной бумаги. Для того чтобы вырезать эти фильтры, на верх воронки кладут два листка фильтровальной бумаги и прижимают их плотно ладонью, затем вырезают ножницами один по обозначенному контуру, а другой на 3—4 мм меньше. На дно воронки кладут вначале фильтр меньшего диаметра, а затем большего, смачивают их дистиллированной водой, прижимают края к стенкам воронки, присоединяют прибор к насосу и включают последний.

Фильтры должны плотно пристать к дну и стенкам воронки. Перед фильтрованием отсоединяют колбу, в воронку наливают жидкость с осадком, пользуясь стеклянной палочкой, и снова присоединяют к установке.

При фильтровании осадок не должен переполнять воронку, а фильтрат, собирающийся в колбе, доходить до отростка, соединяющего колбу с предохранительной склянкой. Если фильтрата набралось много, фильтрование следует прервать, опорожнить колбу и только после этого возобновить работу. Чтобы прекратить фильтрование, не следует сразу выключать водоструйный вакуум-насос, так как при этом воду может перебросить в колбу. Последнюю нужно сначала осторожно отсоединить от предохранительной склянки, а затем уже закрыть кран насоса. Остающееся небольшое количество раствора можно удалить, прижимая осадок к дну воронки чистой стеклянной пробкой (насос при этом не выключается). Отсасывание заканчивают, когда из воронки перестанут стекать капли раствора.

В случае труднорастворимой соли кристаллы последней могут быть промыты на воронке Бюхнера дистиллированной водой для удаления с их поверхности маточного раствора. Для этой цели используют промывалку (рис. 50), которая состоит из плоскодонной колбы 1, короткой, изогнутой под тупым углом трубки 2, длинной трубки, изогнутой под острым углом, 3 и короткой прямой трубочки с оттянутым концом 4. Последнюю соединяют с длинной трубкой при помощи отрезка резиновой трубки. В промывалку наливают

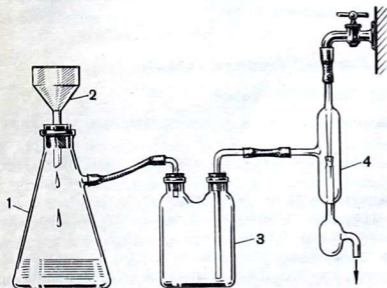


Рис. 49. Фильтрование под вакуумом:
1 — колба Бунзена; 2 — воронка Бюхнера; 3 — предохранительная склянка; 4 — водоструйный вакуум-насос.



Рис. 50. Промывалка:
1 — плоскодонная колба; 2 — трубка, изогнутая под тупым углом; 3 — трубка, изогнутая под острым углом; 4 — трубка с оттянутым концом.

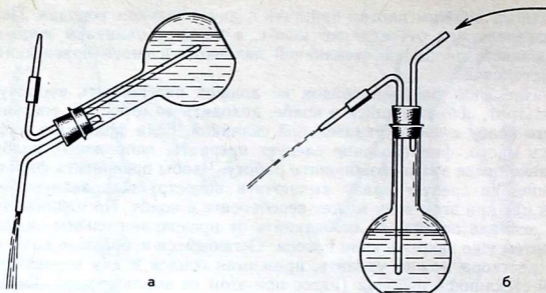


Рис. 51. Использование промывалки для получения струи воды:
а — широкой; б — узкой.

воды (больше чем наполовину) и закрывают ее пробкой с трубками. При вдувании ртом через трубку 2 воздуха внутри колбы создается повышенное давление, и вода через оттянутую трубку выливается тонкой сильной струей (рис. 51). Промывалку применяют также для ополаскивания химической посуды, разбавления раствора и т. д.

После окончания фильтрования и промывания осадка колбу отсоединяют от насоса, воронку вынимают из колбы, переворачивают и легкими ударами по ее стенкам выбивают осадок на фильтровальную бумагу или в подготовленную посуду.

9. ОБЩИЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ С ГАЗАМИ

а) Получение газов

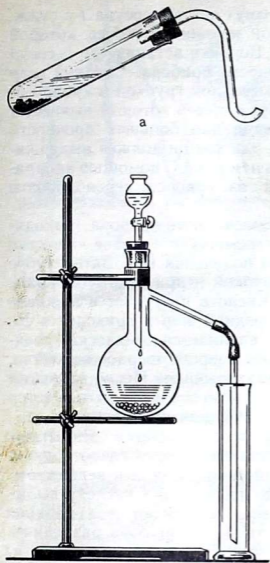
Вещества в газообразном состоянии в лабораторных условиях получают:

а) взаимодействием смеси нескольких твердых веществ при нагревании;

б) прокаливанием одного твердого вещества;

в) взаимодействием твердого вещества с жидкостью при нагревании и без нагревания (хлор, хлороводород и др.).

Для получения газов применяют различные приборы (рис. 52). Простейшим из них является прибор, изображенный на рисунке 52,а, представляющий пробирку с газоотводной трубкой. При пользовании этим прибором надо учитывать условия протекания реакции. Так, если реакция идет только при нагревании, то остановить ее можно прекращением нагревания. Если же нагревание для реакции не требуется, то она идет до тех пор, пока не израсходуются исходные вещества (или одно из них). Преимущество такого прибора в его



6

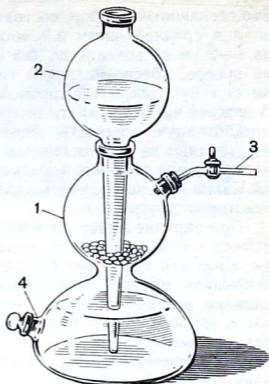


Рис. 53. Аппарат Киппа:

1 — сосуд с сужением посередине; 2 — шарообразная воронка; 3 — газоотводная трубка с краном; 4 — тубус для выливания отработанной жидкости.



Рис. 52. Приборы для получения газов: а — пробирка с газоотводной трубкой; б — колба с капельной воронкой.

простоте. Недостаток — в необходимости разбирать прибор после каждого опыта по получению газа.

На рисунке 52,б, изображен прибор, состоящий из колбы Вюрца и капельной воронки. Он удобен для получения газов, когда хотя бы одно из реагирующих веществ является жидким или содержится в растворе. Выделение газа в таком приборе можно регулировать приливанием жидкого реагента. Такой прибор для получения газа можно использовать неоднократно и, следовательно, нет необходимости разбирать его после каждого опыта.

Приборы для получения газов (рис. 52) необходимо перед употреблением проверять на герметичность. Для этого опускают конец газоотводной трубки от прибора в сосуд с водой и слегка обогревают реакционный сосуд. Если прибор герметичен, то в воду пойдут пузырьки воздуха, а при прекращении нагревания вода из сосуда начнет засасываться в прибор.

В практике часто используют приборы автоматического действия. Одним из таких приборов является *аппарат Киппа* (рис. 53).

Это стеклянный прибор, состоящий из двух частей: сосуда 1 с сужением в средней части и шарообразной воронки 2, конец которой на 1—2 см не доходит до дна сосуда. Воронка вставляется в сосуд на шлифе, обеспечивающем герметичность прибора. Средний шар имеет тубус, закрытый пробкой с газоотводной трубкой и краном 3. В нижней части аппарата имеется тубус 4, через который выливают отработанную жидкость. Аппарат Киппа для большей прочности изготовляют из толстостенного стекла, так как он должен выдерживать большое давление находящегося в нем газа. С помощью аппарата Киппа можно получать углекислый газ, водород, сероводород и некоторые другие газы.

При зарядке аппарата Киппа в среднюю часть прибора (находящегося в собранном виде) через тубус помещают твердое вещество (мрамор для получения CO_2 , цинк для получения H_2). Затем тубус закрывают пробкой с газоотводной трубкой и при открытом кране вливают раствор кислоты в воронку. Кислота поступает в нижнюю часть прибора. Затем поднимается в средний шар и приходит в соприкосновение с твердым веществом — начинается химическая реакция, выделяется газ. Как только кислота покроет твердое вещество, вливание кислоты прекращают и кран закрывают. После закрытия крана кислота под давлением образовавшегося газа вытесняется в нижнюю часть прибора и в воронку. Реакция прекращается.

Приведение аппарата в действие осуществляется открытием крана. При этом образовавшийся газ выходит через газоотводную трубку. Кислота приходит во взаимодействие с твердым веществом, начинается реакция. При разрядке аппарата Киппа кислоту выливают через нижний тубус, твердое вещество извлекают через верхний тубус. Во избежание нарушения герметичности прибора разъединение воронки и сосуда производят только при острой необходимости.

б) Хранение газов

Для хранения газов служит газометр (рис. 54).

Газометр состоит из сосуда и большой воронки, конец которой немного не доходит до дна сосуда. Воронка вставляется в сосуд на шлифе, обеспечивающем герметичность прибора.

Перед наполнением газометра газом воздух из него предварительно вытесняют водой. Для этого открывают краны 1 и 2, через воронку 3 вливают воду и заполняют ею газометр доверху. Затем закрывают оба крана, вынимают пробку из тубуса 4 и вводят в газометр конец газоотводной трубки от прибора для получения газа. Газ поступает в газометр, вытесняя из него воду, которая выливается в стеклянную ванну или в раковину. После наполнения газометра газом закрывают нижнее отверстие пробкой и наливают воду в воронку 3.

Для выпуска газа из газометра открывают кран 1 и слегка приоткрывают кран 2. При этом вода из воронки 3 поступает в сосуд и вытесняет из него газ, который выходит через газоотводную трубку и может быть направлен в какой-либо сосуд-приемник (рис. 55).

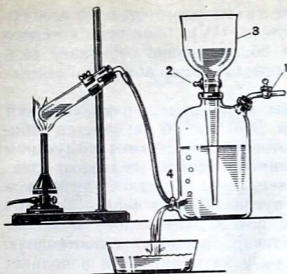


Рис. 54. Наполнение газом газометра: 1, 2 — краны; 3 — воронка; 4 — тубус.

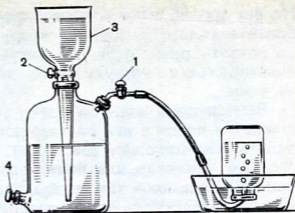


Рис. 55. Наполнение сосуда газом из газометра: 1, 2 — краны; 3 — воронка; 4 — тубус.

В газометре хранят газы, мало растворимые в воде и не взаимодействующие с ней. К таким газам относится кислород, азот.

Нельзя хранить в газометре такие газы, как водород, ацетилен, метан, оксид углерода (II), так как они взрывоопасны.

в) Собирание газов

Способы собирания газов определяются их свойствами: растворимостью и взаимодействием с водой, с воздухом, ядовитостью газа. Различают два основных способа собирания газа: вытеснением воздуха и вытеснением воды. *Вытеснением воздуха* собирают газы, которые не взаимодействуют с воздухом.

По относительной плотности газа по воздуху делают заключение, как расположить сосуд для собирания газа (рис. 56, а и б).

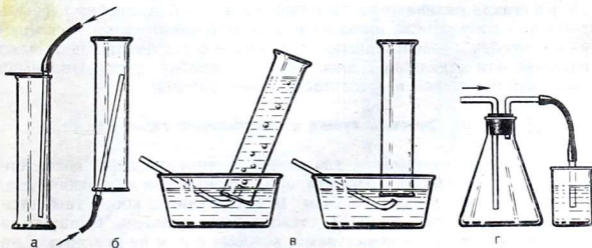


Рис. 56. Собирание газов:

а — вытеснением воздуха (газ тяжелее воздуха); б — вытеснением воздуха (газ легче воздуха); в — собирание газов над водой; г — собирание ядовитых газов.

На рисунке 56,а показано соби́рание газа с плотностью по воздуху более единицы, например окси́да азота (IV), плотность которого по воздуху равна 1,58. На рисунке 56,б показано соби́рание газа с плотностью по воздуху менее единицы, например водоро́да, аммиака и др.

Вытеснением воды собирают газы, которые не взаимодействуют с водой и плохо в ней растворяются. Этот способ называется *соби́ранием газа над водой* (рис. 56,в), которое осуществляют следующим образом. Цилиндр или банку заполняют водой и закрывают стеклянной пластинкой так, чтобы в цилиндре не оставалось пузырьков воздуха. Пластинку придерживают рукой, цилиндр переворачивают и опускают в стеклянную ванну с водой. Под водой пластинку удаляют, в открытое отверстие цилиндра подводят газоотводную трубку. Газ постепенно вытесняет воду из цилиндра и заполняет его, после чего отверстие цилиндра под водой закрывают стеклянной пластинкой и цилиндр, заполненный газом, вынимают. Если газ тяжелее воздуха, то цилиндр ставят дном на стол, а если легче, то дном вверх на пластинку. Газы над водой можно собирать в пробирки, которые, так же как и цилиндр, заполняют водой, закрывают пальцем и опрокидывают в стакан или в стеклянную ванну с водой.

Для соби́рания газа чаще всего применяют цилиндры с притертыми к ним стеклянными пластинками для закрывания.

Выбор способа соби́рания газов, не взаимодействующих ни с водой ни с воздухом, определяется целевой установкой опыта, для которого собирается газ.

Ядовитые газы собирают обычно вытеснением воды, так как при этом легко отметить момент, когда газ целиком заполнит сосуд. Если есть необходимость собрать газ способом вытеснения воздуха, то для этого поступают следующим образом (рис. 56,г).

В колбу (банку или цилиндр) вставляют пробку с двумя газоотводными трубками. Через одну, которая доходит почти до дна, впускают газ, конец другой опускают в стакан (банку) с раствором, поглощающим газ. Так, например, для поглощения окси́да серы (IV) в стакан наливают раствор щелочи, а для поглощения хлороводо́рода — воду. После заполнения колбы (банки) газом вынимают из нее пробку с газоотводными трубками и сосуд быстро закрывают пробкой или стеклянной пластинкой, а пробку с газоотводными трубками помещают в газопоглощающий раствор.

г) Очистка, сушка и поглощение газов

Выходящий из прибора газ может содержать пары воды или мелкие твердые частицы веществ, применяемых для получения газа, а также различные другие газы. В тех случаях, когда требуется чистый и сухой газ, примеси должны быть удалены. Очищают и высушивают газ теми веществами, которые с ним не реагируют, но которые взаимодействуют с примесями. Например, для удаления из водоро́да сероводо́рода применяют растворы окислителей (перманганат калия KMnO_4 или дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), для осушки

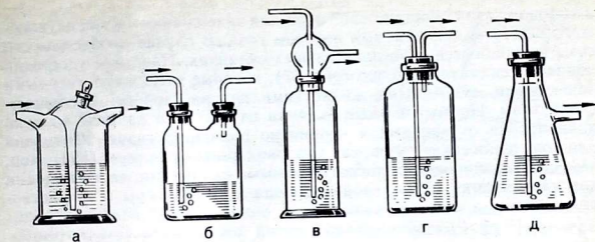


Рис. 57. Промывные склянки:

а — склянка Тищенко; б — двугорлая склянка; в, г, д — промывалки.

оксида углерода (IV) — концентрированную серную кислоту или оксид фосфора (V).

Для осушки газов серной кислотой применяют специальные склянки (рис. 57): склянки Тищенко (а), двугорлые склянки (б) и другие склянки-промывалки (в, г, д). В склянку на $\frac{1}{3}$ наливают концентрированную серную кислоту, через которую пропускают высушиваемый газ с такой скоростью, чтобы можно было считать пузырьки, проходящие через жидкость.

Для осушения газов пропусканием их через слой твердых осушителей применяют хлоркальциевые колонки, склянки Тищенко (рис. 58) и различной формы хлоркальциевые трубки (рис. 59). В качестве твердых осушителей газов обычно применяют безводный хлорид кальция, твердые едкие щелочи, натронную известь (смесь гидроксидов кальция и натрия) и оксид фосфора (V). Перед входом

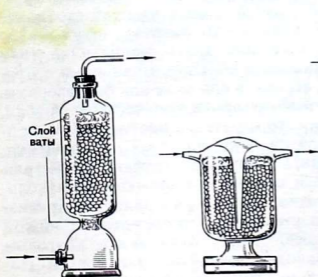


Рис. 58. Осушительные колонки.

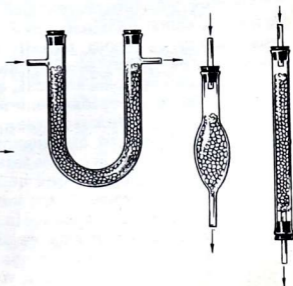


Рис. 59. Хлоркальциевые трубки.

и выходом газа помещают слой ваты для задержания частиц осушающего вещества, увлекаемых потоком газа. В случае необходимости газы поглощаются в поглотительных склянках. Наиболее удобными являются склянки Тищенко (рис. 57), которые загружают твердыми веществами, смоченными жидкостями или растворами, поглощающими газы. Поглотительные склянки служат для защиты воздуха лаборатории от вредных и неприятно пахнущих газов. Установки для получения таких газов, как хлороводород, оксид серы (IV), хлор, аммиак, заканчиваются поглотительными склянками, заполненными для улавливания хлора, хлороводорода и оксида серы (IV) раствором щелочи, а аммиака — водой.

10. РАБОТА СО СТЕКЛОМ

В химической лаборатории большинство приборов изготовлено из стекла. Поэтому следует овладеть простейшими навыками работы со стеклом: резанием трубок, оплавлением стекла, сгибанием трубок, изготовлением капилляров, запаиванием трубок, изготовлением тройников и т. д.

Стекло обладает особыми свойствами, на которых и основываются все приемы его обработки. Оно хрупко, легко растрескивается при ударах и при быстрой смене температур. При быстром охлаждении предварительно нагретого стекла происходит закалка (увеличивается твердость стекла), а при медленном охлаждении — отпуск. Стекло не имеет определенной температуры плавления и при нагревании постепенно размягчается. Эти свойства стекла в сильной степени зависят от сорта (состава стекла).

а) Резка стеклянных трубок

Для резки тонких стеклянных трубок диаметром 3—7 мм необходим специальный нож из инструментальной стали или напильник, лучше плоский, четырехгранный. Трубку кладут на край стола, отмечая большим пальцем левой руки место разреза, проводят по этому месту с легким нажимом острым краем напильника (или ножа). Затем трубку ломают, нажимая большими пальцами с противоположной стороны надреза, стремясь при этом как бы разорвать ее (рис. 60). Если требуется отрезать небольшую часть от трубки, которую нельзя удержать руками, то следует к месту надреза прижать конец оттянутой стеклянной палочки, нагретой до плавления.

Несколько сложнее разрезать широкие трубки диаметром 40—50 мм. Обычно для этой цели пользуются крючком (полукольцом) из толстой железной или медной проволоки с радиусом кривизны, равным радиусу трубки. На стеклянной трубке делают ножом или напильником круговой надрез, трубку охватывают круговым поясом из тонкого картона и проводят ножом по краю пояса. Нагревают крючок (железный или медный) до красного каления и кладут его на линию надреза трубки, все время поворачивая ее. Так же отрезают и стеклянные кольца от широких трубок (рис. 61). Для



Рис. 60. Положение рук при разламывании надрезанной стеклянной трубки.

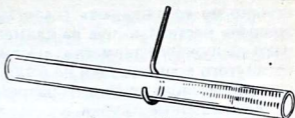


Рис. 61. Резание широких трубок.

резки широких трубок можно применять и другой прием. По круговому надрезу обертывают нитку (хлопчатобумажную), смачивают ее спиртом и поджигают.

б) Оплавление трубок

Отрезанные трубки по месту разреза имеют острые края, которыми можно легко поранить руку и испортить надеваемую пробку или резиновую трубку. Поэтому острые края стекла оплавливают. Для этого конец трубки вносят в верхнюю часть пламени горелки и, все время вращая вокруг оси, прогревают до тех пор, пока стекло не размягчится (что будет видно по желтому окрашиванию пламени), не начнет оплавляться.

в) Сгибание стеклянных трубок

Сгибают трубки на широком пламени, которое получают, пользуясь насадкой «ласточкин хвост» на газовую горелку (рис. 7). Держа трубку длиной 5—6 см обеими руками за концы и непрерывно вращая ее вокруг оси, прогревают в верхней части пламени горелки ту часть трубки, где необходим сгиб. Когда стекло размягчится (что будет видно по желтому окрашиванию пламени), трубку вынимают из пламени и сгибают быстрым плавным движением, поднимая концы вверх. Правильно согнутая трубка не должна иметь складок и сужений (рис. 62).

Для получения хорошего сгиба рекомендуется трубку в месте сгиба предварительно заполнить сухим мелким песком.

г) Оттягивание конца трубки и изготовление капилляров

Изготовить трубку с оттянутым концом сравнительно просто. Для этого прогревают ее до размягчения стекла и, вынув из пламени,

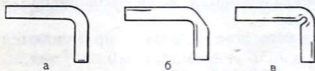


Рис. 62. Стеклянные трубки согнутые: а — правильно; б, в — неправильно.



Рис. 63. Изготовление капиллярных трубок.

осторожно «осаживают» (сдвигают), затем опять прогревают «осаженное» место и, вынув из пламени, осторожно и медленно растягивают до нужного диаметра. «Осаживание» необходимо, чтобы стенки оттянутого конца трубки не были очень тонкими. После охлаждения оттянутой части трубки ее разрезают и концы оплавливают (рис. 63).

Капиллярные трубки изготовляют этим же приемом, а именно размягченную трубку вынимают из пламени и осторожно растягивают до капилляров.

д) Запайвание трубок с небольшим диаметром

Конец трубки нагревают при постоянном вращении (для равномерного нагревания) в верхней части пламени горелки до тех пор, пока он не заплывется и не округлится. Обычно заплавленный конец получается утолщенным и при остывании может «отскочить» (неравномерное охлаждение). Для того чтобы избежать этого, после заплавления трубку вынимают из пламени и вдвывают ртом воздух через холодный конец (осторожно), пока конец ее не получится округленным.

II. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

В современной химии различают понятия «*масса вещества*» и «*количество вещества*». Массу вещества выражают в единицах массы: грамм, килограмм, тонна. В системе СИ единица массы — килограмм.

Количество вещества выражают числом частиц (структурных элементов или групп элементов): молекул, атомов, ионов и других частиц.

В системе СИ единица количества вещества — моль.

Моль — количество вещества системы, содержащей столько же структурных элементов (атомов, молекул, ионов, других частиц или групп частиц), сколько содержится атомов в нуклиде углерода ^{12}C массой 0,012 кг. Это число атомов равно $6,02 \cdot 10^{23}$.

Таким образом, в 1 моль вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц. Это число называется числом Авогадро. Постоянная Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Из определения понятия «моль» следует, что можно говорить о моле любых структурных единиц системы. Так, моль атомарного водорода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов водорода; моль молярного водорода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул водорода; моль ионов водорода содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ ионов водорода.

Наряду с единицей количества вещества — моль — применяются кратные или дробные доли моля: кмоль (киломоль), ммоль (милли-моль) и др. Киломоль содержит $6,02 \cdot 10^{26}$ частиц, миллимоль — $6,02 \cdot 10^{20}$ частиц соответственно.

Так же следует различать следующие понятия: безразмерную

относительную атомную массу A_r , безразмерную относительную молекулярную массу M_r , молярную массу M , молярный объем V_m .

Относительная атомная масса элемента A_r — величина, равная отношению средней массы атома естественного изотопического состава элемента к $1/12$ массы атома углерода — ^{12}C .

Таким образом, относительная атомная масса элемента показывает, во сколько раз масса атома данного элемента больше $1/12$ массы атома углерода — ^{12}C .

Относительная молекулярная масса вещества (M_r) — величина, равная отношению средней массы молекулы естественного изотопического состава вещества к $1/12$ массы атома углерода — ^{12}C .

Молярная масса (M) — величина, равная отношению массы вещества (m) к количеству вещества (ν). Количество вещества обозначается ν или n .

$$M = \frac{m}{\nu}$$

Единицы измерения молярной массы — грамм на моль (г/моль), килограмм на моль (кг/моль). В первом случае числовое значение молярной массы M равно относительной молекулярной или атомной массе M_r , A_r . Если молярная масса выражается в килограммах на моль, то числовое значение ее в 1000 раз меньше M_r или A_r .

Молярную массу можно рассчитать, зная массу одной частицы (атома или молекулы) и число частиц в 1 моль вещества: $M = m_a \cdot N_A$, где m_a — масса частицы (в г или кг), N_A — постоянная Авогадро. Используя это уравнение, можно находить массу отдельных частиц (атомов или молекул).

Молярный объем (V_m) — величина, равная отношению объема вещества (V) к количеству вещества (ν):

$$V_m = \frac{V}{\nu}$$

Единицы измерения молярного объема — литр на моль (л/моль), кубический метр на моль ($\text{м}^3/\text{моль}$).

Состояние данной массы газа определяется температурой t , давлением p и объемом V . Если $p = 1,01325 \cdot 10^5$ Па = 101,325 кПа и $t = 0^\circ\text{C}$, то условия, при которых находится газ, называют нормальными (н. у.). Принято обозначать объем (при н. у.) через V_0 и нормальное давление через p_0 . Газы, находящиеся в условиях, которые незначительно отличаются от нормальных, подчиняются более или менее точно следующим законам, называемым законами идеальных газов:

1. При постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению (закон Бойля — Мариотта):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}, \text{ или } pV = \text{const} \quad (1)$$

2. При постоянном давлении объем данной массы газа при повышении его температуры на 1°C увеличивается на $1/273,15$ часть

объема V_0 , который газ занимал при 0°C (закон Гей-Люссака и Шарля):

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t \right), \text{ или } V = V_0 \frac{273,15 + t}{273,15} \quad (2)$$

Введя обозначение абсолютной температуры $T = t + 273,15$ К, получим другое выражение для этого закона:

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{273,15} \quad (3)$$

Так как $\frac{V_0}{273,15}$ есть величина постоянная, то

$$\frac{V}{T} = \text{const}, \text{ или } V = \text{const } T$$

Следовательно, при постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален абсолютной температуре.

Если объем постоянный, то зависимость давления данной массы газа от температуры выражается уравнениями, аналогичными (2) и (3):

$$p = p_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t \right), \quad (4)$$

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{273,15}, \text{ или } p = \text{const } T \quad (5)$$

3. В равных объемах различных газов при одинаковой температуре и одинаковом давлении содержится равное число молекул (закон Авогадро).

Так как число молекул в 1 моль любого вещества постоянно, то различные вещества количеством 1 моль в газообразном состоянии при одинаковых условиях занимают равные объемы.

Молярный объем идеального газа (при н.у.)

$$V_{m,0} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} = 22,414 \text{ л/моль}$$

Отсюда вытекает, что плотность газа ρ_0 , т. е. массу 1 л (при н.у.), можно вычислить, если известна его молярная масса M :

$$\rho_0 = \frac{M}{22,414} \quad (6)$$

Объединяя законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака и Шарля, получим уравнение состояния идеального газа, в которое входят три величины (p, V, T):

$$\frac{p_0 V_0}{273,15} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \text{const} \quad (7)$$

Если величина $\frac{p_0 V_0}{273,15}$ отнесена к единице массы газа, то она будет разной у различных газов, потому что значение V_0 у них различно. Но если ее отнести к количеству газа, равному 1 моль, то она будет

иметь определенное значение, одинаковое для всех газов. Эта величина называется *универсальной газовой постоянной* и обозначается R . Следовательно, для любого газа количеством 1 моль

$$\frac{p_0 V_0}{273,15} = R$$

Введя это обозначение в уравнение (7), получим:

$$\frac{pV}{T} = R, \text{ или } pV = RT \quad (8)$$

Это уравнение называется *уравнением Менделеева — Клапейрона*.

Если взят газ количеством ν моль, то уравнение (8) принимает вид:

$$pV = \nu RT \quad (9)$$

Так как число молей газа $\nu = \frac{m}{M}$, то подставляя вместо ν это выражение, получим:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (10)$$

Уравнение (10) дает возможность вычислить любую из входящих в него величин, если известны остальные. В частности, оно может быть использовано для вычисления молярной массы M газа.

Числовое значение и размерность газовой постоянной R зависят от выбора единиц измерения других величин.

В Международной системе единиц (СИ) давление выражают в Паскалях, массу — в килограммах, количество вещества — в молях, а объем — в кубических метрах. Тогда для $\nu = 1$ моль получим:

$$R = \frac{p_0 V_0}{273,15} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,314;$$

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

При решении задач принимаем $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 101,3 \text{ кПа}$, $V_{m,0} = 22,4 \text{ л/моль} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$, $T_0 = 273 \text{ К}$.

Пример 1. При нормальных условиях масса 1 л оксида углерода (IV) равна 1,98 г. Определить массу оксида углерода (IV), занимающего при 0°C и давлении $4,52 \cdot 10^4 \text{ Па}$ объем 2 л.

Решение. При давлении $4,52 \cdot 10^4 \text{ Па}$ оксид углерода (IV) занимает объем 2 л. Пользуясь законом Бойля — Мариотта (1), определим, какой объем V_0 будет занимать данная масса оксида углерода (IV) при $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{p_0}{p}, \quad V_0 = \frac{pV}{p_0}$$

Подставляем числовые значения и вычисляем:

$$V_0 = \frac{4,52 \cdot 10^4 \cdot 2}{1,013 \cdot 10^5} = 0,8925; \quad V_0 = 0,8925 \text{ л}$$

Так как масса 1 л оксида углерода (IV) (при н.у.) равна 1,98 г, то масса 0,8925 л будет:

$$m = 1,98 \cdot 0,8925 = 1,767; m = 1,767 \text{ г}$$

Пример 2. При 7 °С объем газа равен 750 мл. При какой температуре объем газа будет равен 1,5 л, если давление постоянно?

Решение. Обозначим объем газа при T_1 , соответствующей 7 °С, через V_1 , а объем при искомой температуре T_2 через V_2 . По закону Гей-Люссака

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

откуда

$$T_2 = \frac{T_1 V_2}{V_1}$$

Прежде чем подставлять числовые значения, нужно выразить начальный и конечный объем в одних и тех же единицах, например в литрах. Тогда

$$T_2 = \frac{(273+7) \cdot 1,5}{0,75} = 560; T_2 = 560 \text{ К}$$

Следовательно, искомая температура равна:

$$560 - 273 = 287 \text{ (°С)}$$

Пример 3. Определить массу аммиака, занимающего при нормальных условиях объем 67,2 л.

Решение. Находим количество вещества в 67,2 л (н. у.):

$$\nu = \frac{V_0}{V_{m,0}}; \nu = \frac{67,2}{22,4} = 3; \nu = 3 \text{ моль}$$

Массу NH_3 находим из уравнения $m = M \cdot \nu$; $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ г/моль}$. Следовательно, $m = 17 \cdot 3 = 51$; $m = 51 \text{ г}$.

Пример 4. В газоизмерительной трубке над водой собрано 60 мл азота. Температура газа 20 °С и барометрическое давление 959,8 · 10² Па. Уровень жидкости в трубке выше, чем в ванне, на 70 мм. Какой объем займет собранный газ в сухом состоянии при нормальных условиях? Давление водяного пара при 20 °С равно 2,338 кПа = 23,38 · 10² Па (табл. 1).

Решение. Барометрическое давление складывается из давления азота, давления водяного пара и давления водяного столба:

$$\text{отсюда} \quad p_{\text{бар.}} = p_{\text{N}_2} + p_{\text{вод. пар}} = p_{\text{вод. ст}}$$

$$p_{\text{N}_2} = p_{\text{бар.}} - (p_{\text{вод. пар}} + p_{\text{вод. ст.}})$$

Выразим давление водяного столба в паскалях, зная, что 1 мм вод. ст. = 9,806 Па:

$$p_{\text{вод. ст.}} = 9,806 \cdot 70 = 6,864 \cdot 10^2; p_{\text{вод. ст.}} = 6,864 \cdot 10^2 \text{ Па}$$

Тогда

$$p_{\text{N}_2} = 959,8 \cdot 10^2 - (23,38 \cdot 10^2 + 6,864 \cdot 10^2) = 929,6 \cdot 10^2 = 9,296 \cdot 10^4; p_{\text{N}_2} = 9,296 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Давление сухого азота $p_{N_2} = 9,296 \cdot 10^4$ Па. Применяем уравнение (7):

$$\frac{p_0 V_0}{273} = \frac{pV}{T}$$

Решив это уравнение относительно V_0 , получим:

$$V_0 = \frac{pV \cdot 273}{T p_0}$$

Подставляем числовые значения и вычисляем объем сухого азота:

$$V_0 = \frac{92\,960 \cdot 60 \cdot 273}{101\,300 \cdot 293} = 51,33; \quad V_0 = 51,33 \text{ мл}$$

Пример 5. Определить массу водорода, который при 17°C и давлении 95 кПа занимает объем, равный 2 л.

Решение. Воспользуемся уравнением (10):

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

Находим массу газа:

$$m = \frac{pVM}{RT}$$

В системе единиц (СИ) газовая постоянная $R = 8,314$ (Дж/моль·К). Давление должно быть выражено в паскалях, а объем — в кубических метрах: $p = 95 \text{ кПа} = 95 \cdot 10^3$ Па, $V = 2 \text{ л} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, $T = 273 + 17 = 290 \text{ К}$, $M = 2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$. Подставляем эти значения:

$$m = \frac{95 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 290} = 15,76 \cdot 10^{-3}; \quad m = 15,76 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

Задачи

1. При давлении $2 \cdot 10^5$ Па объем газа равен 2 дм^3 . Определить, при каком давлении объем газа будет равен 1 м^3 , если температура остается постоянной.
2. В сосуде емкостью 2 л содержится 10 г кислорода при 0°C . Под каким давлением находится кислород, если (при н.у.) плотность его равна $1,43 \text{ г/л}$?
3. В промывных башнях газ охлаждается с 350 до 35°C . Какой объем будут занимать 100 м^3 газа после промывания, если давление остается постоянным?
4. Плотность воздуха (при н.у.) равна $1,29 \text{ г/л}$. При какой температуре плотность его будет равна $1,1 \text{ г/л}$, если давление постоянное?
5. Открытый сосуд нагревается при постоянном давлении от 17° до 307°C . Какая часть воздуха (по массе), находящегося в сосуде, при этом вытесняется?
6. 20 л азота, находящегося при 17°C и давлении 120 кПа, требуется сжать до объема 5 л. Вычислить конечное давление азота, если температура его после сжатия повысилась до 30°C .
7. 30 л водорода собраны над водой при 18°C и давлении 90 кПа. Какой объем (при н.у.) займет это же количество сухого водорода? Давление водяного пара при этой температуре равно 2061 Па.
8. Определить массу 3 л азота при 15°C и давлении 90 кПа. Плотность азота (при н.у.) равна $1,25 \text{ г/л}$.
9. Какой объем займет 1 моль идеального газа при 20°C и давлении 152 кПа?

10. Определить плотность озона (при н.у.).
11. Какой объем (при н.у.) занимают 2 кг оксида углерода (IV)?
12. Вычислить в граммах массу молекулы кислорода.
13. Микроманометр может измерить давление, равное $1 \cdot 10^{-8}$ Па. Сколько молекул водорода будет находиться в 1 мл при 0°C и указанном давлении?
14. Масса 800 мл газа (при н.у.) равна 1 г. Найти относительную молекулярную массу этого газа.
15. При 17°C в стальном баллоне находится 8,2 кг кислорода под давлением $1,52 \cdot 10^4$ кПа. Сколько литров сжатого кислорода содержится в баллоне? Сколько литров газа (при н.у.) можно получить из баллона?
16. На сколько больше (по массе) может вместиться азота в газгольдер емкостью 2500 м^3 зимой при -30°C по сравнению с летним периодом при $+27^\circ\text{C}$, если давление в нем равно 120 кПа?
17. При какой температуре 1,5 г кислорода займут объем, равный 900 мл, если давление равно 122 кПа?
18. Масса 982,2 мл газа при 100°C и давлении 986 Па равна 10 г. Определить молярную массу газа.
19. Какой объем займут $2 \cdot 10^{23}$ молекул хлора при 27°C и давлении 80 кПа?
20. Определить число молей газа, содержащихся в 5000 л, при 300°C и давлении 154 кПа.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТОВ

Количества элементов, входящих в состав химических соединений, находятся между собой в определенных и постоянных отношениях (закон постоянства состава). Эти отношения соответствуют их эквивалентам, т. е. с одним эквивалентом любого элемента соединяется один эквивалент другого элемента. В этом состоит суть закона эквивалентов.

Эквивалентом элемента называется такое его количество, которое может при химических реакциях присоединять или замещать 1 моль атомов водорода или $1/2$ моль атомов кислорода.

Эквивалент есть количество вещества и выражается в молях.

Эквивалент элемента равен $1/V$ моль, где V — валентность атомов элемента в соединении. Так как валентность элемента может быть переменной, то и величина эквивалента может быть переменной, а значит, остается постоянной в данном конкретном соединении. Так, в соединении CuO эквивалент меди равен $1/2$ моль, а в соединении Cu_2O — $1/1$ моль. Железо проявляет в соединениях валентность 2 и 3, и соответственно величины его эквивалентов:

$$\mathcal{E}_1 = 1/2 \text{ моль и } \mathcal{E}_2 = 1/3 \text{ моль}$$

Масса одного эквивалента элемента, выраженная в граммах, называется его эквивалентной массой ($m_{\mathcal{E}}$). $m_{\mathcal{E}}$ равна произведению $M \cdot \mathcal{E}$, где M — молярная масса атомов элемента, \mathcal{E} — его эквивалент, т. е. $m_{\mathcal{E}} = M \cdot \mathcal{E}$, или (что то же)

$$m_{\mathcal{E}} = \frac{M}{V}$$

Из этого соотношения, зная эквивалентную массу элемента, можно рассчитать его молярную массу. Если атомы элемента проявляют переменную валентность, то эквивалентные массы их соответственно имеют переменные величины.

Например, молярная масса атомарного углерода $M = 12$ г/моль. Эквивалентные же массы его в соединении CO: $m_{\text{Э}} = 12$ г/моль $\times \frac{1}{2}$ моль = 6 г, а в соединении CO₂: $m_{\text{Э}} = 12$ г/моль $\cdot \frac{1}{4}$ моль = 3 г. Эквивалентная масса водорода $m_{\text{Э}} = 1$ г, эквивалентная масса кислорода $m_{\text{Э}} = 8$ г.

При расчетах наряду с понятием об эквивалентной массе удобно пользоваться понятием об эквивалентном объеме.

Эквивалентным объемом называется объем, который занимает при данных условиях 1 эквивалент рассматриваемого вещества. Например, при нормальных условиях эквивалентный объем водорода равен 11,2 л, эквивалентный объем кислорода 5,6 л.

При экспериментальном определении эквивалента следует учесть, что согласно закону эквивалентов все вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам, т. е. с одним эквивалентом какого-либо элемента или вещества взаимодействует один эквивалент другого элемента или вещества.

Соответственно с одной эквивалентной массой или одним эквивалентным объемом какого-либо вещества взаимодействует одна эквивалентная масса или один эквивалентный объем другого вещества. Так, например, один эквивалент металла вытесняет из кислоты 11,2 л водорода (н.у.).

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

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

Во многих случаях эквивалент определяют по соединению с другим элементом (не водородом и не кислородом), величина эквивалента которого известна (*метод косвенного определения*).

Зная эквивалент одного элемента и определив, какое количество другого элемента соединяется с одним эквивалентом первого, мы тем самым устанавливаем величину эквивалента второго элемента.

Для определения эквивалентной массы элемента достаточно знать процентный состав какого-либо соединения данного элемента с другим, эквивалентная масса которого уже известна. Процентный состав соединений устанавливают на основании данных химического анализа.

Понятия об эквивалентах (Э) и эквивалентных массах ($m_{\text{Э}}$) распространяются и на сложные вещества: кислоты, основания и соли.

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним эквивалентом любого другого вещества.

Эквивалент кислоты равен $\frac{1}{\text{основность}}$ моль. Эквивалентная масса

кислоты равна частному от деления молярной массы кислоты на ее

основность, или (что то же) произведению молярной массы (M) на эквивалент.

Например, для фосфорной кислоты H_3PO_4 :

$$M = 98 \text{ г/моль}, \quad \mathcal{E} = 1/3 \text{ моль}, \quad m_{\mathcal{E}} = M \cdot \mathcal{E} = 98 \text{ г/моль} \cdot 1/3 \text{ моль} = 32,7 \text{ г}.$$

Эквивалент основания равен $\frac{1}{\text{кислотность}}$ моль. Эквивалентная масса основания равна частному от деления массы моля основания на его кислотность, или произведению молярной массы на эквивалент.

$$\text{Эквивалент соли} = \frac{1}{\text{общая валентность атомов металла в молекуле соли}} \text{ моль}$$

Эквивалентная масса соли равна частному от деления массы моля соли на общую валентность атомов металла в молекуле соли, или произведению молярной массы соли на эквивалент.

Подобно эквиваленту элемента, эквивалент сложного вещества и его эквивалентная масса могут иметь несколько значений и определяются характером его превращений в химической реакции.

Примеры. H_2SO_4 : а) $H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$, $m_{\mathcal{E}} = \frac{98}{1}$; $m_{\mathcal{E}} = 98 \text{ г}$; $\mathcal{E} = 1 \text{ моль}$

б) $H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$, $m_{\mathcal{E}} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г}$; $\mathcal{E} = 1/2 \text{ моль}$

$Cu(OH)_2$: а) $Cu(OH)_2 + HCl = CuOHCl + H_2O$, $m_{\mathcal{E}} = \frac{97,5}{1} = 97,5$; $m_{\mathcal{E}} = 97,5 \text{ г}$; $\mathcal{E} = 1 \text{ моль}$

б) $Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$, $m_{\mathcal{E}} = \frac{97,5}{2} = 48,75 \text{ г}$; $\mathcal{E} = 1/2 \text{ моль}$

$AlCl_3$: а) $AlCl_3 + 2NaOH = Al(OH)_2Cl + 2NaCl$, $m_{\mathcal{E}} = \frac{133,36}{2} = 66,68$; $m_{\mathcal{E}} = 66,68 \text{ г}$; $\mathcal{E} = 1/2 \text{ моль}$

б) $AlCl_3 + 3NaOH = Al(OH)_3 + 3NaCl$, $m_{\mathcal{E}} = \frac{133,36}{3} = 44,45$; $m_{\mathcal{E}} = 44,45 \text{ г}$; $\mathcal{E} = 1/3 \text{ моль}$

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Прибор (рис. 57) для определения эквивалентной массы (штатив с кольцом и лапкой, бюретка емкостью 50 мл, пробирка, две пробки с газоотводными трубками, воронка, резиновые трубки). 3) Барометр. 4) Термометр (комнатный). 5) Штатив с кольцом. 6) Горелка. 7) Эксилятор. 8) Фарфоровые тиглы (2 шт.). 9) Воронка. 10) Бюкс. 11) Щипцы тигельные. 12) Нож. 13) Асбестовая сетка.

Реактивы и материалы. Магний (лента).

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (4 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (2 н.).

1. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ

Для определения эквивалентной массы магния этим методом нужно получить оксид магния и определить массу кислорода, соединившегося со взятой для опыта массой магния.

Отвесить на весах около 0,2 г ленты магния и перенести ее в заранее взвешенный на тех же весах фарфоровый тигель. *Последующие операции проводить в вытяжном шкафу.* Вычислить, какой объем 4 н. раствора азотной кислоты нужно взять, чтобы навеска магния полностью растворилась. Приливать раствор азотной кислоты в тигель небольшими порциями до полного растворения металла. Полученный раствор нитрата магния сначала осторожно выпарить досуха на асбестовой сетке, а затем сухой остаток прокалить на голом огне. Прокаливание вести осторожно, не допуская слишком бурного выделения оксидов азота. Написать уравнение реакции. Прокаленный тигель с оксидом магния охладить в эксикаторе и взвесить. Затем вторично прокалить тигель и после охлаждения в эксикаторе снова взвесить, чтобы убедиться в постоянстве его массы, а следовательно, и в полном разложении нитрата магния. Пользуясь полученными данными, определить эквивалентную массу магния.

Форма записи наблюдений

1. Масса фарфорового тигля.
2. Масса магния.
3. Масса фарфорового тигля с оксидом магния.

Обработка результатов

Вычислить:

- 1) массу полученного оксида магния — m_1 ;
- 2) массу кислорода, соединившегося с магнием, — m_2 ;
- 3) экспериментальную эквивалентную массу магния по эквивалентной массе кислорода $m_{\text{эксп}}$;
- 4) теоретическую эквивалентную массу магния $m_{\text{теор}}$, пользуясь соотношением

$$m_{\text{теор}} = \frac{\text{масса моля атомов}}{\text{валентность}};$$

- 5) абсолютную ошибку опыта $\pm l = m_{\text{теор}} - m_{\text{эксп}}$;
- 6) относительную ошибку опыта по формуле:

$$l\% = \frac{m_{\text{теор}} - m_{\text{эксп}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ МАССЫ МАГНИЯ МЕТОДОМ ВЫТЕСНЕНИЯ

Собрать прибор по рисунку 64. Прибор, состоящий из бюретки 1 (емкостью 50 мл), соединенной посредством резиновых трубок с воронкой 2 и пробиркой 3, укрепить в штативе. Бюретку и пробирку плотно закрыть пробками, через которые проходят стеклянные трубки.

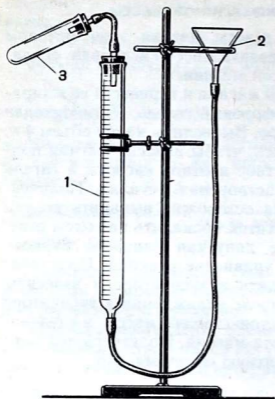


Рис. 64. Прибор для определения эквивалентной массы металла:

1 — бюретка; 2 — воронка; 3 — пробирка.

Для того, чтобы проверить прибор на герметичность, необходимо в бюретку налить воду, которая заполняет также и резиновую трубку, соединяющую бюретку с воронкой. Затем бюретку закрыть пробкой, соединить с пробиркой и заметить уровень воды в бюретке. Опусканием кольца штатива переместить воронку вниз. Если прибор герметичен, то в первый момент при опускании воронки уровень воды в бюретке немного понижается, но потом остается постоянным. Если же уровень воды будет понижаться непрерывно, это означает, что прибор пропускает воздух и следует исправить дефекты, допущенные при его сборке.

Перед началом опыта проверить прибор на герметичность (см. подпись под рис. 64).

Проведение опыта

Взвесить кусочек ленты магния около 0,03 г. Вынуть пробку из пробирки и передвиганием воронки установить уровень воды в бюретке на нулевом делении или немного ниже.

Отмерить 5 мл разбавленной серной кислоты и влить в пробирку через воронку (почему?). Положить ленту магния на сухую стенку пробирки так, чтобы магний не соприкасался с серной кислотой. Присоединить пробирку к прибору, плотно закрыв ее пробкой. Затем передвиганием воронки привести воду в бюретке и в воронке к одинаковому уровню (зачем?). Отметить и записать уровень воды в бюретке, произведя отсчет по нижнему мениску жидкости с точностью до 0,1 мл.

Стряхнуть магний в серную кислоту. Что происходит?

По окончании реакции дать пробирке остыть до комнатной температуры, после чего снова привести воду в бюретке и воронке к одинаковому уровню, отметить и записать уровень воды в бюретке.

Отметить и записать показания комнатного термометра и барометра (1 мм рт. ст. = 133,3 Па) во время опыта.

Форма записи наблюдений

1. Масса магния — m (г).
2. Температура — t° (С).
3. Атмосферное давление — p (кПа).
4. Давление насыщенного водяного пара (табл. 1) — h (кПа).

- Уровень воды в бюретке до реакции — a_1 (мл).
- Уровень воды в бюретке после реакции — a_2 (мл).

Обработка результатов

- Вычислить объем водорода (в мл), вытесненного магнием при температуре t и давлении p .
- Вычислить парциальное давление водорода: $p_{H_2} = p_{\text{атм}} - h$.
- Привести найденный объем водорода к нормальным условиям, используя объединенное уравнение газового состояния. Следует учесть, что водород собран над водой, поэтому в уравнение вместо p следует поставить p_{H_2} .
- Вычислить массу выделившегося водорода.
- Рассчитать эквивалентную массу магния.
- Определить абсолютную и относительную ошибку опыта.

Задачи

- В состав метана входит 25% водорода и 75% углерода. Чему равна эквивалентная масса углерода?
- Оксид азота содержит 25,93% азота и 74,07% кислорода. Определить эквивалентную массу азота.
- Определить эквивалентную массу металла, если 0,195 г его вытесняют $\frac{56}{112}$ мл водорода при нормальных условиях.
- Путем разложения нагреванием 0,261 г оксида серебра получено 0,243 г металлического серебра. Найти эквивалентную массу серебра.
- Хлорид железа содержит 34,42% железа и 65,58% хлора. Эквивалентная масса хлора 35,46 г. Определить эквивалентную массу железа.
- В состав оксида серебра входит 93,09% серебра и 6,91% кислорода, а в состав иодида серебра — 45,95% серебра и 54,05% иода. Найти эквивалентную массу иода.
- На нейтрализацию 2,45 г кислоты расходуется 2,80 г гидроксида калия. Определить эквивалентную массу кислоты.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ АТОМНОЙ МАССЫ МЕТАЛЛА ПО ЕГО МОЛЯРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Молярной теплоемкостью C_M металла называется количество энергии, необходимое для нагревания 1 моль металла (в твердом состоянии) на один градус. Так как количество энергии, требуемое для нагревания 1 г вещества на один градус, называется удельной теплоемкостью (C) его, то ясно, что молярная теплоемкость равна произведению удельной теплоемкости на молярную массу, т. е.

$$C_M = C \cdot M \quad (1)$$

Согласно правилу Дюлонга и Пти молярная теплоемкость для большинства твердых тел приблизительно равна 26 Дж/град·моль. Математически эта зависимость выражается так:

$$C_M = C \cdot M = 26 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль} \quad (2)$$

Таким образом, измерив удельную теплоемкость металла, можно найти приближенное значение его молярной массы:

$$M = \frac{26}{C} \text{ г/моль} \quad (3)$$

Так как молярная масса, выраженная в граммах на моль, численно равна относительной атомной массе элемента, то тем самым вычисляется приближенное значение относительной атомной массы металла.

Точное значение относительной атомной массы металла можно определить, если одновременно с правилом Дюлонга и Пти использовать зависимость между молярной и эквивалентной массой его: отношение молярной массы к эквивалентной массе элемента показывает валентность, проявленную атомами элемента, т. е.

$$V = \frac{M}{m_э}, \quad (4)$$

где V — валентность атомов элемента, M — молярная масса, $m_э$ — эквивалентная масса.

Использование этой зависимости проследим на конкретном примере.

Пример. Оксид металла содержит 15,44% кислорода. Удельная теплоемкость металла равна 0,31 Дж/г·град. Определить относительную атомную массу металла.

Решение. 1. Приближенное значение молярной массы

$$M = \frac{26}{0,31} \approx 83,9; M = 83,9 \text{ г/моль}$$

2. Определим величину эквивалентной массы металла из соотношения:

(100—15,44) г металла соединяются с 15,44 г О
 $m_э$ г металла с 8 г О

Следовательно,

$$m_э = \frac{(100-15,44) \cdot 8,00}{15,44} = 43,82; m_э = 43,82 \text{ г}$$

3. Валентность металла находим из зависимости $V = \frac{M}{m_э}$. Так как валентность может выражаться только целым числом, то деление производим с точностью до единицы:

$$V = \frac{83,9}{43,82} \approx 2$$

4. Вычислим точное значение молярной массы, исходя из той же зависимости:

$$M = V \cdot m_э = 43,82 \cdot 2 = 87,64; M = 87,64 \text{ г/моль}$$

Следовательно, $A_r = 87,64$.

Б. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ, ОСНОВАННОЕ НА ПРИМЕНЕНИИ ЗАКОНА АВОГАДРО И СЛЕДСТВИЙ ИЗ НЕГО

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ, ИСХОДЯ ИЗ МОЛЯРНОГО ОБЪЕМА

Зная массу определенного объема газа, можно найти его молярную массу.

Например, исследуемый газ массой m (г) занимает при нормальных условиях объем V_0 (л). Требуется найти M_r (относительную молекулярную массу) и M (молярную массу) этого газа. Так как молярный объем любого газа при нормальных условиях 22,4 л/моль, то для нахождения молярной массы необходимо определить массу (в г) 22,4 л газа при нормальных условиях. Следовательно, молярная масса может быть найдена как произведение массы 1 л газа при нормальных условиях ($\frac{m}{V_0} = \rho_0$ г/л) на 22,4 л/моль:

$M_{\text{газа}} = \rho_0 \cdot 22,4$, где ρ_0 — плотность газа при нормальных условиях.

Пример. 5,26 л газа при нормальных условиях имеют массу 8 г. Отсюда плотность газа при нормальных условиях $\rho_0 = \frac{8 \text{ г}}{5,26 \text{ л}} = 1,52 \text{ г/л}$. Молярная масса $M = 1,52 \text{ г/л} \cdot 22,4 \text{ л/моль} = 34,0 \text{ г/моль}$. Отсюда относительная молекулярная масса газа $M_r = 34,0$.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ГАЗА ПО ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ЕГО

По закону Авогадро в одинаковых объемах любых газов при одних и тех же условиях содержится равное число молекул. Если имеется два различных газа с молярной массой M для первого и M_1 для второго, то масса газа в единице объема для каждого из них будет равна nM и nM_1 , где n — количество вещества каждого газа в единице объема.

Отношение масс газов в этих объемах равно:

$$\frac{nM}{nM_1} = \frac{M}{M_1} = \frac{M_r}{M_{r_1}}, \quad (5)$$

т. е. оно равно отношению молярной массы первого газа к молярной массе второго, а также относительной молекулярной массы первого газа к относительной молекулярной массе второго. Отношение массы определенного объема газа к массе такого же объема (при тех же условиях) другого газа представляет относительную плотность одного газа по другому и показывает, во сколько раз один газ легче или тяжелее другого. Следовательно, относительная плотность одного газа по другому равна отношению их молярных или относительных молекулярных масс.

В качестве эталона для сравнения чаще всего берут либо самый

легкий газ — водород, либо воздух, в атмосфере которого проводится работа с газами. Относительная плотность газов по водороду обозначается D_{H_2} , по воздуху — D_B . Если плотность исследуемого газа определяется по водороду, M_r которого равна 2,0, то относительная молекулярная масса газа

$$M_r = 2 \cdot D_{H_2}, \quad (6)$$

а молярная масса его

$$M = 2 \cdot D_{H_2} \text{ (г/моль)}$$

Если плотность исследуемого газа определяется по воздуху, средняя молекулярная масса которого равна 29, то относительная молекулярная масса газа

$$M_r = 29 \cdot D_B, \quad (7)$$

а молярная масса его

$$M = 29 \cdot D_B \text{ (г/моль)}$$

Если известна относительная молекулярная масса или молярная масса газообразного соединения, то можно решить обратную задачу — определить относительную плотность газа:

$$D_B = \frac{M_{\text{г газа}}}{29}; \quad D_{H_2} = \frac{M_{\text{г газа}}}{2}$$

$$D_B = \frac{M_{\text{газа г/моль}}}{29 \text{ г/моль}}; \quad D_{H_2} = \frac{M_{\text{газа г/моль}}}{2 \text{ г/моль}} \quad (8)$$

По формулам (6) и (7) можно найти M_r и M не только любого газа, но также и некоторых веществ, которые легко переводятся в газообразное состояние.

Приборы и посуда. 1) Установка для получения оксида углерода (IV) (рис. 65). 2) Прибор для получения кислорода. 3) Мерный цилиндр на 300—500 мл. 4) Барометр. 5) Весы с разновесом. 6) Горелка.

Реактивы и материалы. 1) Бертолетова соль $KClO_3$. 2) Оксид марганца (IV) MnO_2 (прокаленный порошок).

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)

Установка (рис. 65) состоит из аппарата Киппа 1, заряженного кусками мрамора и соляной кислотой, двух последовательно соединенных склянок Тищенко 2 и 3 (склянка 2 заполнена водой для очистки проходящего оксида углерода (IV) от хлороводорода и от механических примесей, склянка 3 — серной кислотой для осушки газа) и колбы 4 емкостью 250 мл для собирания оксида углерода (IV).

Вымыть и высушить колбу. Подобрать к ней пробку и отметить уровень, до которого входит пробка в горло колбы (надеть на горло колбы резиновое кольцо или сделать метку карандашом по стеклу). Взвесить колбу с пробкой с точностью до 0,01 г. Данные

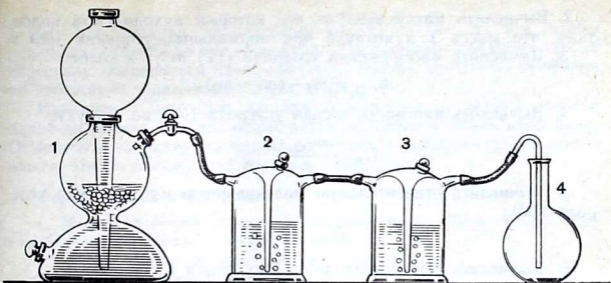


Рис. 65. Установка для получения и очистки оксида углерода (IV):
1 — аппарат Киппа; 2, 3 — склянки Тищенко; 4 — колба-приемник.

записать. Наполнить колбу оксидом углерода (IV), опустив газоотводную трубку до дна колбы. Закрывать колбу пробкой (пробка должна входить на ту же глубину, что и при взвешивании колбы) и вновь взвесить. Чтобы быть уверенным в том, что воздух из колбы полностью вытеснен и она целиком наполнена оксидом углерода (IV), надо, взвесив колбу, еще раз на несколько минут опустить в нее газоотводную трубку, пропустить газ и вновь взвесить колбу, повторяя эту операцию до получения постоянной массы колбы с газом. Значение массы колбы с оксидом углерода (IV) записать.

Определить объем колбы, наполнив ее водой до пробки, измерить затем объем воды мерным цилиндром и записать результаты. Отметить и записать показания термометра и барометра во время опыта.

Форма записи наблюдений

1. Масса колбы (с пробкой) с воздухом — m_1 (г).
2. Масса колбы (с пробкой) с оксидом углерода (IV) — m_2 (г).
3. Объем колбы — V (мл).
4. Температура — t (°C).
5. Давление — p (кПа).

Обработка результатов

1. Объем воздуха в колбе V привести к нормальным условиям ($T_0 = 273$ К, $p_0 = 101,3$ кПа) по формуле

$$V_0 = \frac{V \cdot p \cdot T_0}{p_0 \cdot T},$$

где V — объем колбы, p — атмосферное давление, T — температура комнаты в Кельвинах ($p_0 = 101,3$ кПа, $T_0 = 273$ К).

2. Вычислить массу воздуха m_3 , который находился в колбе, зная, что масса 1 л воздуха при нормальных условиях 1,29 г.

3. Вычислить массу оксида углерода (IV) m_{CO_2} в колбе:

$$m_{\text{CO}_2} = m_2 - (m_1 - m_3)$$

4. Вычислить плотность оксида углерода (IV) по воздуху:

$$D_B = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_3}$$

5. Вычислить относительную молекулярную массу оксида углерода (IV):

$$M_r = 29 D_B$$

6. Вычислить относительную ошибку опыта в процентах:

$$\text{ошибка в } (\%) = \frac{M_{r_{\text{теор}}} - M_r}{M_{r_{\text{теор}}}} \cdot 100\%$$

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ КИСЛОРОДА

Собрать прибор, как указано на рисунке 66, предварительно измерив объем цилиндра.

Рассчитать массу бертолетовой соли, необходимую для заполнения кислородом цилиндра на $\frac{3}{4}$ его объема. Отвесить с точностью до 0,01 г рассчитанную массу бертолетовой соли, прибавить к ней примерно $\frac{1}{3}$ (по массе) катализатора — предварительно прокаленного оксида марганца (IV) и тщательно их перемешать. Перенести полученную смесь в пробирку, взвесить.

Рассыпать смесь ровным слоем и, закрыв пробирку пробкой с отводной трубкой, закрепить ее в штативе, как указано на рисунке 66. Проверить прибор на герметичность. Начать осторожно нагревать пробирку и через 10—15 с после этого подвести отводную

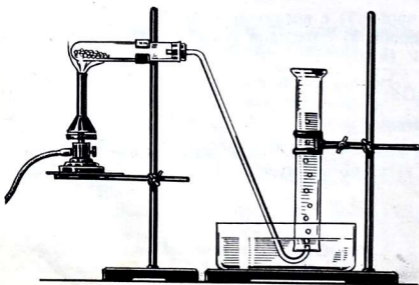


Рис. 66. Собиранье кислорода.

Газоотводную трубку от пробирки со смесью для получения кислорода опустить в сосуд с водой. Пробирку нагреть в руке. При наличии герметичности в воду пойдут пузырьки воздуха. Убедившись в герметичности прибора, можно начать нагревать смесь. Через 10—15 с от начала нагревания подвести газоотводную трубку под цилиндр, наполненный водой и опущенный предварительно в ванну.

трубку под цилиндр, заполненный водой. Следить за тем, чтобы реакция протекала не слишком бурно. По окончании реакции (когда перестанут выделяться пузырьки газа) вынуть пробку из пробирки во избежание засасывания в нее воды.

Измерить с помощью линейки расстояние от уровня воды в ванне до уровня ее в цилиндре, затем определить объем кислорода. Отметить и записать показания термометра и барометра во время опыта. После охлаждения взвесить пробирку.

Форма записи наблюдений

1. Масса пробирки со смесью бертолетовой соли и оксида марганца (IV) до опыта — m_1 (г).
2. Масса пробирки после опыта — m_2 (г).
3. Объем кислорода — V (мл).
4. Температура — t (°C).
5. Давление — p (Па).
6. Давление водяного столба — p_B (Па). 1 мм давления водяного столба равен 9,8 Па.
7. Давление водяных паров при данной температуре (см. табл. 1 приложения).

Обработка результатов

1. Вычислить массу выделившегося кислорода: $m_3 = m_1 - m_2$.
2. Привести объем кислорода к нормальным условиям, принимая во внимание, что газ собирается над водой, V_0 .
3. Вычислить массу такого же объема воздуха при нормальных условиях.
4. Найти плотность кислорода по воздуху.
5. Вычислить относительную молекулярную массу кислорода M_r .
6. Вычислить относительную ошибку в процентах.

Упражнения и задачи

- ✓ 1. Что называется плотностью газа по водороду?
- ✓ 2. Как можно вычислить относительную молекулярную массу вещества, зная плотность его паров по воздуху?
- ✓ 3. Какова плотность по воздуху азота N_2 , хлора Cl_2 и оксида азота (IV)?
- ✓ 4. Масса 1 л газа при нормальных условиях 1,43 г. Чему равна молярная масса газа?
- ✓ 5. Как изменится плотность газа при изменении его давления?
- ✓ 6. При некоторой температуре плотность паров серы по воздуху равна 8,82. Из скольких атомов состоит молекула серы при этой температуре?
- ✓ 7. Масса 1 л газа при 21 °C и 96,23 кПа равна 2,52 г. Чему равна плотность газа по водороду и его относительная молекулярная масса?
- ✓ 8. Какой объем займет при 18 °C и 98 кПа оксид углерода (IV), выделившийся при разложении 250 г карбоната кальция?
- ✓ 9. Удельная теплоемкость металла 0,13 Дж/г·град. Определить относительную атомную массу металла.
- ✓ 10. Определить относительную атомную массу пятивалентного элемента, если он образует оксид, содержащий 56,3% кислорода.
- ✓ 11. Удельная теплоемкость меди 0,39 Дж/г·град. Определить молярную массу и относительную атомную массу меди, если для нее известны две эквивалентные массы: 31,77 г и 63,54 г.

12. В оксиде металла содержится 7,39% кислорода. Удельная теплоемкость металла 0,13 Дж/г·град. Определить эквивалентную массу металла и его относительную атомную массу.

13. Эквивалентная масса металла 56,2 г, а удельная теплоемкость его 0,23 Дж/г·град. Определить относительную атомную массу этого элемента.

14. Оксид металла содержит 68,42% металла и 31,58% кислорода. Удельная теплоемкость металла 0,51 Дж/г·град. Определить его относительную атомную массу.

15. 20,06 г металла замещает 0,1936 г водорода. Удельная теплоемкость металла 0,13 Дж/г·град. Определить относительную атомную массу и валентность металла.

У. ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ. РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ ФОРМУЛАМ И УРАВНЕНИЯМ

Качественный и количественный состав химических соединений выражают с помощью химических формул. Формулы называют истинными или молекулярными, если они показывают, какие атомы и в каком числе входят в состав молекулы данного соединения.

В ряде случаев химические формулы указывают лишь соотношение между числом атомов различных элементов, входящих в молекулу, а не абсолютное число их. Такие формулы называются простейшими.

1. ВЫВОД ПРОСТЕЙШЕЙ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА

В тех случаях, когда относительная молекулярная масса (M_r) соединения неизвестна, приходится ограничиваться выводом лишь простейшей формулы, которая не всегда совпадает с истинной формулой соединения.

Для вывода простейшей формулы вещества необходимо знать:

- 1) массовые доли элементов W (%);
- 2) относительные атомные массы (A_r) элементов, входящих в его состав.

Пример. В состав химического соединения входят элементы натрия, фосфор и кислород. Массовые доли элементов (%) составляют: натрия — 22,54, фосфора — 30,39, кислорода — 47,05. Определить простейшую формулу соединения.

Предположим, что в состав молекул данного соединения входит x атомов натрия, y атомов фосфора и z атомов кислорода. Тогда задача сводится к нахождению x , y и z в формуле $Na_xP_yO_z$.

По современным представлениям, большинство солей не имеют молекулярной структуры. В узлах их кристаллических решеток находятся ионы. Поэтому здесь и далее выражение «молекулы соли» следует понимать как условный термин.

Принимая во внимание, что

$$A_r(\text{Na}) = 23, A_r(\text{P}) = 31, A_r(\text{O}) = 16,$$

находим, что в молекуле данного вещества приходится по массе на долю натрия $23x$, на долю фосфора $31y$ и на долю кислорода $16z$.

Отношение этих величин равно отношению массовых долей (%)

элементов в соединении, т. е.

$$23x:31y:16z=22,54:30,39:47,05$$

Разделив первые члены этой пропорции на 23, вторые — на 31 и третьи — на 16, получим:

$$x:y:z=\frac{22,54}{23}:\frac{30,39}{31}:\frac{47,05}{16}, \quad (1)$$

или

$$x:y:z=0,98:0,98:2,94 \quad (2)$$

Эти числа, характеризующие относительное содержание атомов каждого из элементов в молекуле соединения, называются *атомными факторами*. Однако в молекуле может содержаться только целое число атомов. Чтобы выразить отношение $x:y:z$ целыми числами, делим все члены в правой части выражения (2) на 0,98. Получаем:

$$x:y:z=1:1:3$$

Результаты вычислений удобно расположить в виде таблицы по следующей форме:

Элементы, входящие в соединение	Массовая доля, W (%)	Относительная атомная масса, A_r	Атомный фактор	Простейший атомный множитель
Na	22,54	23	0,98	1
P	30,39	34	0,98	1
O	47,05	16	2,94	3

Следовательно, в молекуле соединения на 1 атом натрия приходится 1 атом фосфора и 3 атома кислорода. Этому условию удовлетворяет ряд формул: NaPO_3 , $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ и т. д. Так как M_r соединения неизвестна, то невозможно выбрать из них формулу, выражающую истинный состав молекулы. Принимая для x , y и z наименьшие значения ($x=1$, $y=1$ и $z=3$), получаем простейшую формулу соединения NaPO_3 .

2. ВЫВОД ИСТИННОЙ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА

Для нахождения истинной химической формулы соединения необходимо знать: 1) относительную молекулярную массу (M_r) вещества; 2) массовые доли (%) элементов, W ; 3) относительные атомные массы (A_r) элементов, входящих в его состав.

Пример. В этане массовые доли (в %) элементов составляют: углерода — 80, водорода — 20. Относительная молекулярная масса (M_r) этана 30. Определить формулу этана.

Решение (первый способ). Находим простейшую формулу соединения (см. выше):

$$12x:y=80:20$$

$$x:y=6,67:20$$

$$x:y=1:3$$

Следовательно, простейшая формула будет CH_3 и M_r по этой формуле 15. Истинная же M_r этана 30, т. е. вдвое больше. Таким образом, для этана нужно принять удвоенную простейшую формулу C_2H_6 .

Решение (второй способ). Этот способ решения позволяет определить истинную формулу соединения, не прибегая к нахождению простейшей формулы. Зная M_r и массовые доли (%) углерода и водорода, находим массу углерода: $m(\text{C}) = 30 \cdot 0,80 = 24$ — и водорода: $m(\text{H}) = 30 \cdot 0,20 = 6$.

Зная A_r элементов, находим число атомов углерода и водорода, содержащихся в молекуле вещества:

$$24:12 = 2 \quad 6:1 = 6$$

Следовательно, истинная формула этана C_2H_6 .

3) РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ ФОРМУЛАМ

Химическая формула показывает состав вещества, его количество и массу. По химической формуле можно судить об отношении масс элементов, входящих в состав сложных веществ.

Пример. Формула H_2SO_4 показывает: 1) 1 молекулу вещества; 2) 1 моль вещества; 3) качественный и количественный состав молекулы: состоит из двух атомов элемента водорода, одного атома элемента серы, четырех атомов элемента кислорода; 4) относительную молекулярную массу вещества: $M_r = 98$; 5) молярную массу вещества: $M = 98$ г/моль; 6) отношение масс элементов: $2:32:64 = 1:16:32$.

По химическим формулам можно сделать ряд необходимых для практики количественных расчетов.

а) Вычисление массовой доли элемента в сложном веществе

Массовая доля (W) элемента в сложном веществе — отношение массы данного элемента к массе 1 моль вещества. Массовые доли элементов выражают в процентах или в долях единицы.

Пример. Определить массовые доли $W(\%)$ водорода, азота и кислорода в азотной кислоте HNO_3 .

Решение. Относительная молекулярная масса M_r азотной кислоты равна сумме относительных атомных масс A_r :

$$A_r(\text{H}) = 1, A_r(\text{N}) = 14, A_r(\text{O}) = 16 \\ M_r(\text{HNO}_3) = 1 + 14 + 16 \cdot 3 = 63$$

Молярная масса M азотной кислоты численно равна M_r : $M(\text{HNO}_3) = 63$ г/моль.

Масса 1 моль HNO_3 равна: $m = M \cdot 1 \text{ моль} = 63 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 63 \text{ г}$. Масса 1 моль элемента водорода соответственно равна 1 г; масса 1 моль элемента азота — 14 г; масса 3 моль элемента кислорода — 48 г (16 г/моль \cdot 3 моль). Вычисляем массовые доли элементов водорода $W(\text{H})$, азота $W(\text{N})$ и кислорода $W(\text{O})$:

$$W(H) = \frac{1}{63} \cdot 100 = 1,59; \quad W(H) = 1,59\%$$

$$W(N) = \frac{14}{63} \cdot 100 = 22,22; \quad W(N) = 22,22\%$$

$$W(O) = \frac{48}{63} \cdot 100 = 76,19; \quad W(O) = 76,19\%$$

б) Вычисление массы элемента в сложном веществе

Пример. Вычислить массу бария и массу кислорода в 10 г сульфата бария $BaSO_4$.

Решение.

$$M_r(BaSO_4) = 233,40; \quad A_r(Ba) = 137,34$$

$$M(BaSO_4) = 233,40 \text{ г/моль}; \quad M(Ba) = 137,34 \text{ г/моль}$$

$$\nu(BaSO_4) = 1 \text{ моль}; \quad \nu(Ba) = 1 \text{ моль атомов}$$

$$m(BaSO_4) = 233,40 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 233,40 \text{ г}; \quad m(Ba) = 137,34 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 137,34 \text{ г}$$

Теперь можем записать:

$$\begin{array}{ccccccc} 233,40 \text{ г } BaSO_4 & \text{содержат} & 137,34 \text{ г } Ba & & & & \\ 10 \text{ г } & \gg & & \gg & x & \text{ г } & \gg \end{array}$$

Искомую массу бария вычисляем из пропорции:

$$\frac{233,40}{10} = \frac{137,34}{x}; \quad x = \frac{10 \cdot 137,34}{233,40} = 5,88; \quad x = 5,88 \text{ г}$$

Для вычисления массы кислорода записываем:

$$A_r(O) = 16;$$

$$M(O) = 16 \text{ г/моль};$$

$$\nu(O) = 4 \text{ моль атомов};$$

$$m(O) = 16 \text{ г/моль} \cdot 4 \text{ моль} = 64 \text{ г}$$

$$233,40 \text{ г } BaSO_4 \text{ содержат } 64 \text{ г } O$$

$$10 \text{ г } \gg \gg x \text{ г } \gg$$

Искомую массу кислорода вычисляем из пропорции:

$$\frac{233,40}{10} = \frac{64}{x}; \quad x = \frac{10 \cdot 64}{233,40} = 2,74; \quad x = 2,74 \text{ г}$$

4. РАСЧЕТЫ ПО ХИМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЯМ

Расчеты по химическим уравнениям (стехиометрические расчеты) основаны на законе сохранения массы вещества.

Химическое уравнение показывает:

в каких количественных отношениях реагируют и образуются вещества;

в каких отношениях масс реагируют и образуются вещества.

Если в реакции участвуют газообразные или парообразные вещества, то химическое уравнение показывает, в каких объемных отношениях реагируют и образуются вещества.

Пользуясь химическим уравнением, можно производить вычис-

$$M_r(\text{KClO}_3) = 122,55; \quad V_{m,0}(\text{O}_2) = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$M(\text{KClO}_3) = 122,55 \text{ г/моль}$$

Находим массу KClO_3 и объем O_2 :

$$m = M \cdot \nu; \quad m(\text{KClO}_3) = 122,2 \cdot 2 = 245,1; \quad m(\text{KClO}_3) = 245,1$$

$$V_0 = V_{m_0} \cdot \nu; \quad V_0(\text{O}_2) = 22,4 \cdot 3 = 67,2; \quad V_0(\text{O}_2) = 67,2 \text{ л}$$

Теперь условие задачи может быть сформулировано следующим образом:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{из } 245,1 \text{ г } \text{KClO}_3 & \text{выделяется (при н. у.)} & 67,2 \text{ л } \text{O}_2 \\ \gg 50 \text{ г} & \gg & \gg & \gg & x \text{ л} \gg \end{array}$$

Искомый объем O_2 (при н. у.) находим из пропорции:

$$\frac{245,1}{50} = \frac{67,2}{x}; \quad x = \frac{67,2 \cdot 50}{245,1} = 13,7; \quad x = 13,7 \text{ л}$$

Применяя уравнение состояния идеального газа:

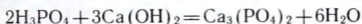
$$\frac{Vp}{T} = \frac{V_0 p_0}{T_0},$$

узнаем, какой объем будет занимать выделившийся кислород при 27°C и 90 кПа :

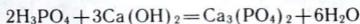
$$V = \frac{13,7 \cdot 101,3 \cdot 300}{90 \cdot 273} = 16,94; \quad V = 16,94 \text{ л}$$

Пример 3. Какое количество ортофосфорной кислоты H_3PO_4 пойдет на нейтрализацию 160 г гидроксида кальция, если продуктом реакции является фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?

Решение. Составляем уравнение реакции:



Из уравнения следует, что 2 моль ортофосфорной кислоты взаимодействует с 3 моль гидроксида кальция. Ответ надо дать в единицах количества вещества, т. е. в молях:



2 моль 3 моль

$$M_r = 74$$

$$M = 74 \text{ г/моль}$$

$$m = 74 \text{ г/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 222 \text{ г}$$

Теперь можно записать:

на нейтрализацию 222 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ требуется 2 моль H_3PO_4

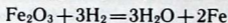
» » 160 г » » x моль »

Количество ортофосфорной кислоты находим из пропорции:

$$\frac{222}{160} = \frac{2}{x}; \quad x = \frac{160 \cdot 2}{222} = 1,44; \quad x = 1,44 \text{ моль}$$

Пример 4. Вычислить объем водорода (при н. у.), необходимого для восстановления 4 моль оксида железа (III).

Решение. Записываем уравнение реакции:

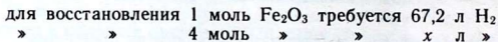


Из уравнения следует, что на восстановление 1 моль оксида железа (III) требуется 3 моль водорода. Находим объем водорода, вступающего в реакцию согласно уравнению:

$$V_{m,0}(\text{H}_2) = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$V_0(\text{H}_2) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 67,2; \quad V_0(\text{H}_2) = 67,2 \text{ л}$$

Следовательно,

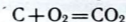


Искомый объем водорода находим из пропорции:

$$\frac{1}{4} = \frac{67,2}{x}; \quad x = \frac{4 \cdot 67,2}{1} = 268,8; \quad x = 268,8 \text{ л}$$

Пример 5. Сколько кубических метров воздуха потребуется для сжигания 10 кг кокса, содержащего 98% углерода?

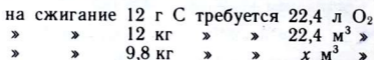
Решение. Записываем уравнение реакции:



Из уравнения реакции следует, что на сжигание 1 моль углерода требуется 1 моль кислорода. Масса углерода, содержащегося в коксе (согласно условию задачи), равна:

$$m(\text{C}) = 10 \cdot 0,98 = 9,8; \quad m(\text{C}) = 9,8 \text{ кг}$$

Переходя к массе углерода и объему кислорода, можно записать:



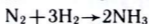
Из пропорции находим объем кислорода:

$$\frac{12}{9,8} = \frac{22,4}{x}; \quad x = \frac{22,4 \cdot 9,8}{12} = 18,29; \quad x = 18,29 \text{ м}^3$$

Объемная доля (%) кислорода в воздухе — 21. Следовательно, воздуха потребуется $18,29 : 0,21 = 87,1$ (м³).

Пример 6. Какой объем аммиака (при н. у.) образуется при соединении азота с 10 л водорода?

Решение. Составляем уравнение реакции:



В соответствии с законом объемных отношений, коэффициенты в уравнении реакции, перед формулами газов указывают, в каких объемных отношениях реагируют и получаются эти вещества.

Следовательно, условие задачи должно быть сформулировано так: 3 л водорода, соединяясь с азотом, образуют 2 л аммиака. Сколько литров аммиака получится при соединении 10 л водорода

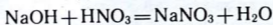
с азотом? Из пропорции находим объем аммиака:

$$\frac{3}{10} = \frac{2}{x}; \quad x = \frac{2 \cdot 10}{3} = 6,67; \quad x = 6,67 \text{ л.}$$

б) Нахождение массы, количества или объема продукта реакции, если известны массы, количества или объемы двух или более веществ, вступающих в реакцию

Пример 7. Какая масса нитрата натрия получится при взаимодействии 50 г гидроксида натрия с 70 г азотной кислоты?

Решение. Составляем уравнение реакции:



Прежде всего нужно выяснить, в эквивалентных ли количествах смешаны реагирующие вещества, или одно из них взято в избытке. Способов определения этого существует несколько. Приведем некоторые из них:

1. Из уравнения реакции следует, что 1 моль гидроксида натрия реагирует с 1 моль азотной кислоты и при этом получается 1 моль нитрата натрия:

$$\begin{array}{ll} M_1(\text{NaOH}) = 40; & M_1(\text{HNO}_3) = 63 \\ M_1(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}; & M_1(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль} \end{array}$$

$$m(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 40 \text{ г}; \quad m(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 63 \text{ г.}$$

Находим, сколько молей NaOH и HNO_3 введено в реакцию:

$$v(\text{NaOH}) = \frac{50}{40} = 1,25; \quad v(\text{NaOH}) = 1,25 \text{ моль}$$

$$v(\text{HNO}_3) = \frac{70}{63} = 1,11; \quad v(\text{HNO}_3) = 1,11 \text{ моль}$$

Следовательно, NaOH взят в избытке.

2. Из уравнения реакции следует, что отношение масс вступающих в реакцию веществ (NaOH и HNO_3) 40:63 равно 0,63, а по условию задачи отношение масс веществ 50:70 равно 0,7, т. е. гидроксид натрия взят в избытке.

Далее задачу надо решать, учитывая массу (или количество) вещества, которое полностью вступило в реакцию, т. е. взятого в недостатке, в данном случае по количеству (массе) азотной кислоты:

$$v(\text{HNO}_3) = 1,11 \text{ моль}; \quad v(\text{NaNO}_3) \text{ также получится } 1,11 \text{ моль,}$$

$$M(\text{NaNO}_3) = 85 \text{ г/моль}; \quad m(\text{NaNO}_3) = 85 \cdot 1,11 = 94,35; \quad m(\text{NaNO}_3) = 94,35 \text{ г. Или по массе } \text{HNO}_3:$$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{из } 63 \text{ г } \text{HNO}_3 & \text{получается} & 85 \text{ г } \text{NaNO}_3 \\ \gg 70 \text{ г} & \gg & \gg & x \text{ г} & \gg \end{array}$$

Из пропорции находим массу нитрата натрия:

$$\frac{63}{70} = \frac{85}{x}; \quad x = \frac{85 \cdot 70}{63} = 94,35; \quad x = 94,35 \text{ г}$$

в) Нахождение выхода (%) продукта

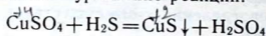
В реальных химических процессах из-за неполного протекания реакции и различных потерь веществ масса продуктов реакции часто бывает меньше той, которая должна образоваться в соответствии с законом сохранения массы вещества.

Выход продукта реакции ($\eta\%$) — это отношение массы фактически полученного продукта (m_{ϕ}) к его массе, которая должна получиться в соответствии с теоретическим расчетом (m_{τ}), т. е.

$$\eta = \frac{m_{\phi}}{m_{\tau}} \cdot 100\%$$

Пример 8. При пропускании 2,8 л (при н. у.) сероводорода через избыток раствора сульфата меди (II) образовался осадок массой 11,4 г. Определить выход продукта реакции.

Решение. Составляем уравнение реакции:



Из уравнения следует, что при пропускании через раствор соли 1 моль сероводорода образуется 1 моль сульфида меди.



$$V_{m,0} = 22,4 \text{ л/моль}$$

$$M_{\tau} = 96$$

$$V_0 = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 22,4 \text{ л}$$

$$M = 96 \text{ г/моль}$$

$$m = 96 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 96 \text{ г}$$

Находим массу CuS, которая должна образоваться по уравнению реакции:

при взаимодействии 22,4 л H₂S образуется 96 г CuS

» » » 2,8 л » » x г »

Искомую массу CuS находим из пропорции:

$$\frac{22,4}{2,8} = \frac{96}{x}; \quad x = \frac{2,8 \cdot 96}{22,4} = 12; \quad x = 12 \text{ г}$$

Находим выход CuS (%):

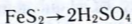
$$\eta = \frac{11,4}{12} \cdot 100 = 95; \quad \eta = 95\%$$

г) Нахождение массы, количества или объема образующегося вещества без использования уравнений реакций

Многие вещества получают в результате многостадийных процессов. При этом масса (количество или объем) конечного продукта определяется фактически массой (количеством или объемом) одного из веществ, вступающих в реакцию. В этом случае целесообразно решение задачи без использования уравнений реакций.

Пример 9. Массовая доля (%) серы в природном колчедане равна 40. Какую массу серной кислоты можно получить из 1 т природного колчедана, если выход кислоты составляет 80% от теоретического?

Решение. Составляем обобщенную схему процесса получения серной кислоты:



Или фактически:



Из схемы вытекает, что из 1 моль серы получается 1 моль серной кислоты.

Определяем массу серы, содержащейся в 1 т природного колчедана (согласно условию задачи):

$$1 \cdot 0,40 = 0,40 \text{ (т)}, \text{ или } 400 \text{ кг,}$$

S	H ₂ SO ₄
A _r = 32	M _r = 98
M = 32 г/моль	M = 98 г/моль

Следовательно, из 32 г S образуется 98 г H₂SO₄

32 кг	»	»	98 кг	»
400 кг	»	»	x кг	»

Искомую массу серной кислоты (теоретический выход) находим из пропорции:

$$\frac{32}{400} = \frac{98}{x}; \quad x = \frac{400 \cdot 98}{32} = 1225; \quad x = 1225 \text{ кг}$$

Практический выход H₂SO₄ (согласно условию задачи) составляет 80%. Следовательно, масса полученной серной кислоты будет равна:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1225 \cdot 0,80 = 980; \quad m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 980 \text{ кг}$$

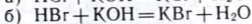
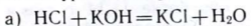
д) Определение состава смесей

Состав смесей выражают в единицах количества вещества, массы или объема (для газов); в массовых или объемных (для газов) долях. Массовая доля *W* вещества в смеси — отношение массы данного вещества к массе всей смеси. Объемная доля *Ф* газообразного вещества — отношение объема данного вещества к объему всей газовой смеси. Массовые и объемные доли обычно выражают в долях единицы или в процентах.

Задачи на определение состава смесей как правило решают алгебраическим способом, вводя одно или два неизвестных.

Пример. Смесь хлороводорода и бромоводорода массой 5,51 г растворена в воде. На нейтрализацию полученного раствора затрачено 5,04 г гидроксида калия. Определить массовые *W*(%) и объемные *Ф*(%) доли галогеноводородов в исходной смеси.

Решение. Записываем уравнения реакций:



Задача решается алгебраическим способом. Введем соответствующие

обозначения: Обозначим через x г массу HCl в смеси, тогда масса HBr составит $(5,51 - x)$ г; обозначим через y г массу KOH на нейтрализацию HCl (согласно уравнению (а)), тогда масса KOH по уравнению (б) составит $(5,04 - y)$ г.

Согласно уравнениям реакций (а) и (б) 1 моль галогеноводорода взаимодействует с 1 моль гидроксида калия.

HCl	HBr	KOH
$M_r = 36,5$	$M_r = 81$	$M_r = 56$
$M = 36,5$ г/моль	$M = 81$ г/моль	$M = 56$ г/моль
$m = 36,5$ г	$m = 81$ г	$m = 56$ г

Из уравнения (а) следует, что на нейтрализацию 36,5 г HCl требуется 56 г KOH
 » x г » » y г »

Из уравнения (б) следует, что на нейтрализацию 81 г HBr требуется 56 г KOH
 » $(5,51 - x)$ г » » $(5,04 - y)$ г »

На основании полученных соотношений составим систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$1) \frac{x}{36,5} = \frac{y}{56}; \quad 2) \frac{5,51 - x}{81} = \frac{5,04 - y}{56}$$

Решая систему уравнений методом подстановки, находим $x = 1,46$ г. Таким образом, $m(\text{HCl}) = 1,46$ г; $m(\text{HBr})$ в смеси составит $5,51 - 1,46 = 4,05$; $m(\text{HBr}) = 4,05$ г.

Находим массовые доли HCl и HBr в смеси:

$$W(\text{HCl}) = \frac{1,46 \cdot 100}{5,51} = 26,5; \quad W(\text{HCl}) = 26,5\%$$

$$W(\text{HBr}) = \frac{4,05}{5,51} \cdot 100 = 73,5; \quad W = 73,5\%$$

Для определения объемных долей HCl и HBr в смеси находим объемы HCl и HBr : $V(\text{HCl}) = \frac{1,46 \cdot 22,4}{36,5} = 0,90$; $V(\text{HCl}) = 0,90$ л

$$V(\text{HBr}) = \frac{4,05 \cdot 22,4}{81} = 1,12; \quad V(\text{HBr}) = 1,12$$
 л

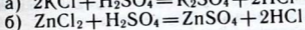
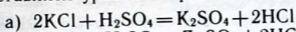
Общий объем газовой смеси равен $0,90$ л + $1,12$ л = $2,02$ л. Находим объемные доли галогеноводородов (Φ):

$$\Phi(\text{HCl}) = \frac{0,90}{2,02} \cdot 100 = 45; \quad \Phi(\text{HCl}) = 45\%$$

$$\Phi(\text{HBr}) = \frac{1,12}{2,02} \cdot 100 = 55; \quad \Phi(\text{HBr}) = 55\%$$

Пример 10. При обработке 11,14 г смеси хлоридов калия и цинка серной кислотой и выпаривания досуха образовалось 13,14 г смеси сульфатов калия и цинка. Определить состав исходной и образовавшейся смеси.

Решение. Составляем уравнения реакций:



KCl
 $M_r = 74,5$
 $M = 74,5$ г/моль

ZnCl₂
 $M_r = 136$
 $M = 136$ г/моль

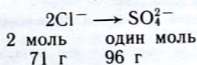
K₂SO₄
 $M_r = 174$

$M = 174$ г

ZnSO₄
 $M_r = 161$

$M = 161$ г/моль

Из условия задачи следует, что масса образовавшейся смеси увеличилась по сравнению с массой исходной смеси на 2 г. Увеличение массы обусловлено заменой двух хлорид-ионов одним сульфат-ионом по схеме:



При замене 2 моль хлорида на 1 моль сульфата масса смеси должна увеличиться на 25 г (96—71), значит в образовавшейся смеси $\frac{2}{25} = 0,08$ моль сульфатов калия и цинка.

Обозначим через x число молей K₂SO₄; тогда число молей ZnSO₄ составит 0,08— x .

Масса K₂SO₄ в смеси составит 174 x г, ($m = M$)

масса ZnSO₄ в смеси составит 161 (0,08— x) г,

откуда

$$\begin{array}{l} 174x + 161(0,08 - x) = 13,14, \\ 13x = 0,26, \quad x = 0,02 \end{array}$$

Следовательно, в образовавшейся смеси будет 0,02 моль K₂SO₄, с массой 0,02·174 = 3,48 (г); и 0,06 моль или 0,06·161 = 9,66 (г) ZnSO₄.

Из уравнений реакций (а) и (б) видно, что 1 моль ZnSO₄ образуется из 1 моль ZnCl₂, 1 моль K₂SO₄ образуется из 2 моль KCl.

Значит в исходной смеси хлоридов содержалось 0,06 моль ZnCl₂ и 0,04 моль KCl.

Масса хлоридов:

цинка 0,06·136 = 8,16 (г), калия 0,04·74,5 = 2,98 (г).

Задачи

1. Вещество содержит 82,36% азота и 17,64% водорода. Относительная молекулярная масса его равна 17. Найти химическую формулу соединения.
2. Вещество содержит 52,18% углерода, 13,04% водорода и 34,78% кислорода. Относительная молекулярная масса его равна 46. Найти химическую формулу соединения.

¹ Во всех задачах, где не указаны температура и давление, расчет производить для нормальных условий.

3. Определить простейшую химическую формулу соединения, содержащего 29,1% натрия, 40,5% серы и 30,4% кислорода.
4. Определить простейшую химическую формулу соединения, содержащего 24,39% кальция, 17,07% азота и 58,54% кислорода.
5. При полном сжигании 3,8 г вещества образовалось 2,2 г оксида углерода (IV) и 6,4 г оксида серы (IV). Найти простейшую формулу вещества.
6. Найти простейшую формулу вещества, содержащего только углерод и водород, если при полном сжигании 2 г этого вещества образуется 4,5 г воды.
7. Определить массовые доли элементов (%) в серной кислоте H_2SO_4 , дихромате калия $K_2Cr_2O_7$, нитрате кальция $Ca(NO_3)_2$.
8. Определить массовую долю кристаллизационной воды в дигидрате хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.
9. Сколько килограммов железа содержится в 1 т серного колчедана, имеющего 15% примесей?
10. Какое количество сульфата цинка $ZnSO_4$ можно получить при взаимодействии 150 г металлического цинка с серной кислотой (разбавл.)?
11. Какое количество серебра нужно растворить в азотной кислоте (конц.), чтобы получить 100 г нитрата серебра?
12. Сколько граммов серной кислоты и гидроксида натрия надо взять для получения 100 г сульфата натрия?
13. Какой объем кислорода получится при разложении 40 кг бертолетовой соли?
14. При действии натрия на воду выделился водород, который при 20 °С и 94 кПа занял объем 10 л. Какая масса натрия прореагировала с водой?
15. Какое количество оксида ртути (II) потребуется для получения 25 л кислорода?
16. Какой объем воздуха нужен для полного сжигания 10 м³ сероводорода?
17. Какая масса хлорида серебра получится при взаимодействии 10 г хлорида натрия и 17 г нитрата серебра? Какие вещества будут находиться в растворе по окончании реакции? Какова их масса?
18. Какую реакцию на лакмус будет показывать раствор, содержащий 30 г азотной кислоты, после добавления к нему 20 г гидроксида калия? Какова масса образующейся соли?
19. Какой объем оксида углерода (II) получится из 2 т кокса с массовой долей углерода 97%?
20. Какая масса чугуна, содержащего 5% примесей, получится из 1 т руды, содержащей 90% Fe_2O_3 ?
21. При обжиге 1 т пирита, содержащего 50% серы, получено 960 кг оксида серы (IV). Вычислить выход оксида серы (IV) в процентах по отношению к теоретическому.
22. При растворении в соляной кислоте 50 г сплава магния с алюминием выделилось 48,25 л водорода. Определить массовые доли (%) металлов в сплаве.
23. Имеется газовая смесь; массовые доли газов в которой равны (%) водород — 35, азота — 65. Определить объемные доли газов в смеси.

VI. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Атом представляет собой сложную микросистему, состоящую из ядра и движущихся вокруг него электронов. Размеры атомов и их массы очень малы. Радиус ядра составляет примерно 10^{-15} м, а величины радиусов атомов — 10^{-10} м. Масса атомов различных элементов изменяется в пределах 10^{-24} — 10^{-22} г. Основными характеристиками атома являются заряд его ядра и массовое число. Заряд ядра определяется числом протонов, массовое число — суммой протонов и нейтронов.

Число электронов в атоме равно заряду его ядра. Свойства атомов определяются зарядом их ядер, числом электронов и их состоянием в атоме. Характеристика состояния электронов в атомах основана на положении квантовой механики о двойственной природе электрона, обладающего одновременно свойствами частицы и волны. Пространство, в котором наиболее вероятно нахождение электрона, называют атомной орбиталью.

Энергетическое состояние электрона в изолированном атоме описывается четырьмя квантовыми числами: главным (n), орбитальным (l), магнитным (m_l), спиновым (m_s).

Главное квантовое число n характеризует энергетические уровни электронов в электромагнитном поле ядра.

Значение n определяет номер энергетического уровня, считая от ядра. Главное квантовое число может иметь любое целочисленное значение, за исключением нуля.

Орбитальное квантовое число l характеризует форму электронных облаков, энергетическое состояние электрона.

l принимает для данного главного квантового числа все значения от 0 до $n - 1$; $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$.

Значение l обычно обозначают латинскими строчными буквами в соответствии со схемой:

Значения l	0	1	2	3	4
Обозначения состояний электрона	s	p	d	f	g

Магнитное квантовое число m_l характеризует пространственную ориентацию электронных облаков относительно друг друга. Квантовое число m_l может принимать любое целочисленное значение от $-l$ до $+l$, включая 0. Совокупность значений m_l и m_s определяет атомную орбиталь. Количество атомных орбиталей в пределах данного орбитального квантового числа различно. Схематически орбитали изображают ячейками.

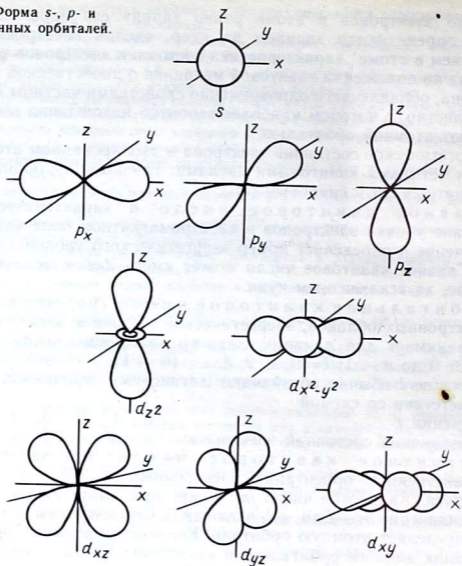
Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l	Число орбиталей с данным значением l
0 (s)	0	1
1 (p)	-1, 0, +1	3
2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	5
3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Таким образом, число орбиталей в пределах данного l равно $2l + 1$.

По расположению в пространстве (перпендикулярно друг другу, по трем осям координат) p -орбитали обозначают p_x , p_y и p_z (рис. 67).

Спиновое квантовое число m_s характеризует спин — движение электрона вокруг собственной оси. Спиновое квантовое число может принимать два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Каждой орбитали соответствуют два электрона с противоположными спи-

Рис. 67. Форма s -, p - и d -электронных орбиталей.



нами. Отсюда вывод, что в s -состоянии может быть не более двух электронов $\uparrow\downarrow$, в p -состоянии — не более шести электронов $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$, в d -состоянии — не более десяти $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$, а в f -состоянии — не более четырнадцати $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$. В таблице приведена электронная емкость различных энергетических уровней:

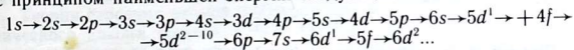
Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Число орбиталей	Максимальное число электронов	Максимальное число электронов в данном энергетическом уровне
1	0 (s)	1	2	$2(2 \cdot 1^2)$
2	0 (s)	1	2	
3	1 (p)	3	6	$8(2 \cdot 2^2)$
	0 (s)	1	2	
4	1 (p)	3	6	$18(2 \cdot 3^2)$
	2 (d)	5	10	
	0 (s)	1	2	
	1 (p)	3	6	
	2 (d)	5	10	
	3 (f)	7	14	$32(2 \cdot 4^2)$

Из таблицы видно, что электронная емкость энергетического уровня составляет $2n^2$.

Положение электронов в атоме выражают электронными формулами. Например, электронная формула атома бора $1s^2 2s^2 2p^1$ указывает на наличие в первом энергетическом уровне двух электронов в s -состоянии, а во втором энергетическом уровне двух электронов в s -состоянии и одного в p -состоянии. Заполнение энергетических уровней электронами в многоэлектронных атомах подчиняется трем принципам.

1. Принцип Паули. В любой атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.

2. Принцип наименьшей энергии. Электроны при заполнении орбиталей занимают прежде всего те орбитали, энергия которых меньше (энергия же орбиталей определяется значением главного n и орбитального l квантовых чисел). Последовательность заполнения атомных орбиталей очередными электронами в соответствии с принципом наименьшей энергии следующая:



3. Правило Гунда. Все орбитали заполняются электронами по возможности по одному, и только после этого электроны спариваются. Например, три электрона в p -состоянии занимают три ячейки по одному $\uparrow \uparrow \uparrow$, а не следующим образом: $\uparrow \uparrow \downarrow$.

В соответствии с тем, какое состояние заполняется очередным электроном, отличающим данный элемент от предыдущего в периодической системе, все элементы делят на s -, p -, d - и f -семейства. К s -семейству относятся элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы, а также водород и гелий, к p -семейству — элементы главных подгрупп III—VIII групп, к d -семейству — элементы побочных подгрупп, к f -семейству — лантаноиды и актиноиды. В соответствии с принципом наименьшей энергии с запаздыванием заполняются очередными электронами d - и f -состояния.

Для составления электронных формул надо знать, что заполнение d - и f -состояний очередными электронами начинается со следующих элементов:

Состояние	Начинается заполнение очередными электронами с элемента
$3d$	Sc
$4d$	Y
$5d$	La
$6d$	Ac
$4f$	Ce

Для составления электронной формулы атома данного элемента необходимо знать положение его в периодической системе. Поряд-

ковый номер элемента указывает на заряд ядра его атома, а следовательно, и на общее число электронов в атоме. Номер периода соответствует количеству энергетических уровней в атоме. Номер группы отвечает числу валентных электронов (электронов, участвующих в образовании химических связей). В атомах элементов главных подгрупп валентные электроны заполняют наружный энергетический уровень (s - или s - и p -состояния). В атомах элементов побочных подгрупп валентные электроны находятся в s -состоянии внешнего энергетического уровня и в d -состоянии предыдущего уровня. Приведем примеры составления электронных формул на основании положения элемента в периодической системе.

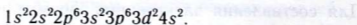
Пример 1. Составить электронную формулу атома магния Mg (элемент s -семейства). Порядковый номер магния 12, значит, в атоме двенадцать электронов. Магний — элемент III периода — три энергетических уровня в атоме. Элемент главной подгруппы II группы, следовательно, два валентных электрона в s -состоянии наружного (третьего) энергетического уровня. Отсюда электронная формула атома магния:



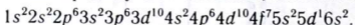
Пример 2. Составить электронную формулу атома углерода (элемент p -семейства). Порядковый номер 6 — шесть электронов. Период II — два энергетических уровня. Главная подгруппа IV группы — четыре валентных электрона в s - и p -состояниях внешнего энергетического уровня. Электронная формула атома углерода:



Пример 3. Составить электронную формулу атома титана (элемент d -семейства). Порядковый номер 22 — двадцать два электрона. IV период — четыре энергетических уровня. Побочная подгруппа IV группы — четыре валентных электрона (два в s -состоянии наружного четвертого энергетического уровня и два в d -состоянии третьего энергетического уровня). Электронная формула атома титана:



Пример 4. Составить электронную формулу атома гадолиния (элемент f -семейства). Порядковый номер 64 — шестьдесят четыре электрона. VI период — шесть энергетических уровней. Побочная подгруппа III группы — три валентных электрона (два в s -состоянии шестого энергетического уровня и один в d -состоянии пятого энергетического уровня). Очередной электрон, отличающий атом гадолиния от атома предыдущего элемента, заполняет $4f$ -орбитали:



ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Датой открытия периодического закона Д. И. Менделеева считают 1 марта 1869 г.

Современная формулировка периодического закона следующая: *свойства химических элементов, а также свойства и формы их соединений находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов.*

Периодической функцией заряда ядра являются такие характеристики элементов, как радиусы атомов и ионов, энергия ионизации (потенциал ионизации), сродство к электрону, электроотрицательность атомов, коэффициенты сжимаемости, коэффициенты расширения, температуры плавления и кипения, магнитные свойства, энергия диссоциации *простых веществ*, образуемых данными элементами.

В периодической зависимости от заряда ядра находятся и свойства соединений, образуемых химическими элементами.

Теория строения атомов показала, что физический смысл периодического закона состоит в том, что при последовательном возрастании зарядов ядер периодически повторяются сходные валентные электронные структуры атомов. Рассмотрим это на примере атомов элементов II и III периодов:

		II период							
		Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Порядковый номер		3	4	5	6	7	8	9	10
Валентные электронные структуры		$2s^1$	$2s^2$	$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
		III период							
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Порядковый номер		11	12	13	14	15	16	17	18
Валентные электронные структуры		$3s^1$	$3s^2$	$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$

Сходство валентных структур атомов элементов одной подгруппы обуславливает общность в их свойствах.

Важной характеристикой элементов, определяющей их свойства, являются радиусы атомов или ионов, величины которых находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов.

В *периодах* слева направо радиусы атомов уменьшаются. При переходе к следующему периоду радиусы атомов возрастают за счет появления нового энергетического уровня, и далее по периоду радиусы атомов снова уменьшаются.

30
10/11/22
73

В *больших периодах* в ряду элементов *d*-семейства уменьшение радиусов атомов менее интенсивно, чем в рядах *s*- и *p*-элементов.

В *подгруппах* элементов сверху вниз радиусы атомов и однотипных ионов в общем увеличиваются. Однако в главных подгруппах это увеличение более значительно, чем в побочных.

Химический элемент	Порядковый номер	Радиус атома, нм
	<i>p</i> -элементы	
As	33	0,148
Sb	51	0,161
Bi	83	0,183
	<i>d</i> -элементы	
V	23	0,134
Nb	41	0,145
Ta	73	0,146

Окислительно-восстановительные свойства элементов определяются способностью их нейтральных изолированных атомов терять или приобретать электроны. Количественно эту способность выражают *энергией ионизации* (или потенциалом ионизации) и *сродством к электрону*. *Энергией ионизации* называется количество энергии, необходимой для отрыва электрона от невозбужденного атома. Чем выше энергия ионизации, тем меньше восстановительная активность атомов элементов.

Энергия ионизации выражается в кДж/моль и в эВ/атом. В последнем случае эта величина равна потенциалу ионизации.

Кривая, отражающая зависимость величины первого ионизационного потенциала от порядкового номера элемента, имеет ярко выраженный периодический характер (рис. 68). Наименьшие потенциалы ионизации у *s*-элементов I группы и наибольшие у *p*-элементов VIII группы.

В *периодах* потенциал ионизации увеличивается слева направо.

В *подгруппах s*- и *p*-элементов с увеличением порядкового номера элемента потенциалы ионизации уменьшаются; в подгруппах *d*-элементов при увеличении заряда ядра потенциалы ионизации увеличиваются, например:

Химический элемент	Порядковый номер	Энергия ионизации, эВ/атом
	<i>p</i> -элементы	
As	33	9,81
Sb	51	8,64
Bi	83	7,29
	<i>d</i> -элементы	
V	22	6,74
Nb	41	6,88
Ta	73	7,88

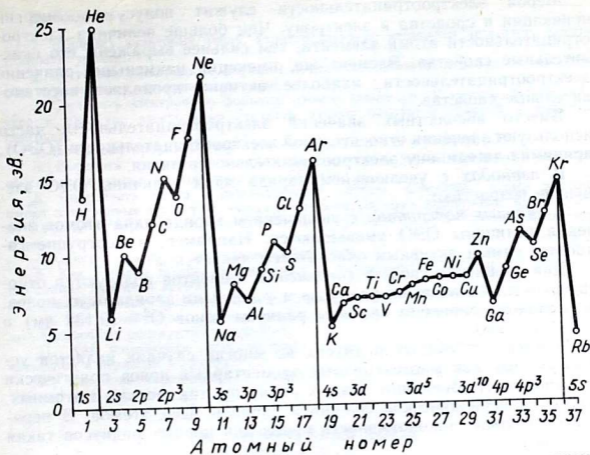


Рис. 68. Зависимость энергии ионизации атомов элементов от величины зарядов их ядер.

Уменьшение потенциалов ионизации в подгруппах s - и p -элементов связано с увеличением радиусов атомов при аналогии их электронных структур.

Увеличение энергии ионизации в подгруппах d -элементов обусловлено тем, что при значительном росте заряда ядра радиус атома почти не изменяется.

Сродство к электрону — количество энергии, которая выделяется (или поглощается) при присоединении электрона к нейтральному атому с превращением его в отрицательный ион.

Сродство к электрону выражается в кДж/моль или в эВ/атом. Сродство к электрону служит мерой окислительной активности атома: чем больше сродство элемента к электрону, тем более сильным окислителем он является.

В периоде слева направо величины сродства к электрону увеличиваются. Наибольшим сродством к электрону обладают p -элементы VII группы. В главных подгруппах с увеличением заряда ядра атомов элементов сродство к электрону падает.

Для оценки способности атомов к присоединению и отдаче электронов введено понятие *электроотрицательность*. Под электроотрицательностью понимают величину, количественно характеризующую способность атома присоединять или отдавать электроны при образовании химической связи.

Мерой электроотрицательности служит полусумма энергии ионизации и сродства к электрону. Чем больше величина электроотрицательности атома элемента, тем сильнее выражены его окислительные свойства. Элемент же, имеющий наименьшее значение электроотрицательности, наиболее активно проявляет восстановительные свойства.

Вместо абсолютных значений электроотрицательности часто используют значения относительной электроотрицательности (ОЭО), принимая за единицу электроотрицательность лития.

В *периодах* с увеличением заряда ядра величины ОЭО элементов возрастают.

В *главных подгруппах* с увеличением заряда ядра атомов значения величины ОЭО уменьшаются. Например, в подгруппе галогенов самым активным окислителем является фтор.

Для сравнения свойств *соединений* элементов пользуются относительными величинами радиусов и условными зарядами их ионов. За единицу сравнения приняты радиусы ионов O^{2-} (0,132 нм) и F^{-} (0,133 нм).

Понятие об ионных радиусах во многих случаях является условным, так как многозарядных элементарных ионов практически не существует. Величины ионных радиусов, так же как и атомных, являются периодической функцией зарядов ядер атомов. В периодах и группах закономерность изменения ионных радиусов такая же, как и атомных.

Рассмотрим, как изменяются свойства соединений элементов в периодах и группах на примере гидроксидов элементов III периода и V группы.

В ряду гидроксидов элементов III периода

NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄
сильное основание	основание средней силы	амфотерный гидроксид	слабая кислота	кислота средней силы



сильные кислоты

радиусы ионов, образующих гидроксиды, уменьшаются, заряды их увеличиваются, и в группировке Э—О—Н связь Э—О становится менее полярной, а связь О—Н — более полярной. За счет этого ослабевают основные свойства гидроксидов, нарастают кислотные. В следующем периоде первый элемент снова образует сильное основание, и порядок изменения свойств гидроксидов повторяется.

В главной подгруппе V группы сверху вниз свойства гидроксидов изменяются от кислотных HNO₂ и H₃PO₃, через амфотерные As(OH)₃, Sb(OH)₃ к основным Bi(OH)₃.

Подобная закономерность обусловлена увеличением в подгруппе радиусов ионов при постоянном их заряде.

В целом свойства соединений элементов, как и простых веществ, являются периодической функцией зарядов ядер атомов.

Упражнения

1. Написать квантовые числа, характеризующие электроны четвертого энергетического уровня.
2. Составить электронные формулы атомов элементов II периода. В чем сходство и различие в строении их атомов?
3. Составить электронные формулы атомов элементов IV группы. В чем сходство и различие электронных структур атомов элементов главной и побочной подгрупп?
4. По какому принципу делят элементы на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-семейства?
5. Выразить графически электронные структуры атома фосфора и ванадия, обосновать сходство и различие в их свойствах.
6. Определить место в периодической системе элементов, атомы которых имеют электронные структуры, выражаемые электронными формулами: а) $1s^2 2s^2 2p^3$; б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Дать объяснение.
7. Описать структуру периодической системы.
8. Как связано положение элемента в периодической системе со строением его атома? Привести примеры.
9. В чем состоит физический смысл периодического закона?
10. Как изменяются радиусы атомов и однотипных ионов в периодах, главных и побочных подгруппах элементов?
11. Как изменяются окислительные и восстановительные свойства атомов элементов в периодах и группах?
12. Как изменяются свойства гидроксидов элементов в периодах и группах? Показать на примерах.

VII. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Переход вещества из атомарного (ионного) состояния в молекулярное обуславливается возникновением химической связи. Образование химической связи возможно в том случае, если это связано с выигрышем энергии.

Различают три основных типа химической связи: ковалентную, ионную и металлическую.

1. КОВАЛЕНТАЯ СВЯЗЬ

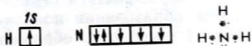
При рассмотрении природы ковалентной связи в настоящее время используются два подхода: метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО).

Рассмотрим основные положения метода валентных связей.

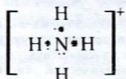
В МВС предполагается, что связи между атомами осуществляются за счет общих электронных пар в поле обоих ядер. Образование пары электронов возможно за счет перекрывания облаков электронов с противоположными спинами.

Ковалентная связь может быть образована по обменному и по донорно-акцепторному механизмам.

В образовании общих пар электронов по обменному механизму могут участвовать только неспаренные электроны атомов. Например, три ковалентные связи в молекуле аммиака образуются по обменному механизму за счет перекрывания электронных облаков *s*-электронов трех атомов водорода и трех *p*-электронов атома азота:



Пара s -электронов атома азота не участвует в образовании связи. При образовании же иона аммония четвертая ковалентная связь между атомом азота и протоном образуется по донорно-акцепторному механизму — за счет неподеленной пары электронов атома азота (донора электронов) и свободной орбитали иона водорода (акцептора электронов):



В ионе аммония все четыре ковалентные связи равноценны, несмотря на то что механизм их образования различен.

Ковалентная связь может быть *неполярной* и *полярной*. Связь между атомами одного элемента всегда неполярна. Связь между атомами разных элементов всегда более или менее полярна. Полярность связи обусловлена смещением связующего электронного облака в сторону более электроотрицательного атома. Например, в молекуле HCl связующее электронное облако смещено в сторону атома хлора. Вследствие этого заряд ядра атома водорода уже не компенсируется, а на атоме хлора электронная плотность становится избыточной по сравнению с зарядом ядра. Иными словами, атом водорода в HCl поляризован положительно, а атом хлора отрицательно. Согласно имеющимся данным эффективный заряд на атоме водорода молекулы хлороводорода составляет $q_{\text{H}} = +0,18$, а на атоме хлора $q_{\text{Cl}} = -0,18$ абсолютного заряда электрона. Полярная связь является диполем, т. е. системой, состоящей из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов ($+q$ и $-q$), находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов называется длиной диполя. Полярность связи оценивают величиной электрического момента диполя или дипольным моментом μ , представляющим собой произведение длины диполя l на величину электрического заряда электрона: $\mu = lq$. Длина диполя имеет значение порядка диаметра атома, т. е. 10^{-10} м, а заряд электрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Поэтому дипольный момент связи выражается величиной порядка 10^{-29} Клм (кулонметр). За единицу дипольного момента принимают 1 Дебай (Д). $\text{Д} = 0,333 \cdot 10^{-29}$ Клм.

Чем больше разница в электроотрицательности соединенных атомов, тем больше длина диполя и тем больше полярность связи. Например, в ряду $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ длина диполя уменьшается, и дипольные моменты соответственно имеют значения: $0,347 \times 10^{-29}$ Клм, $0,263 \cdot 10^{-29}$ Клм и $0,127 \cdot 10^{-29}$ Клм.

Ковалентная связь характеризуется *насыщаемостью*, *направленностью* и *поляризуемостью*.

Насыщаемость ковалентной связи проявляется в том, что атом каждого элемента может образовывать ограниченное число ковалентных связей. Так, при образовании иона аммония атом азота проявляет ковалентность (способность образовывать определенное

количество ковалентных связей), равную четырем. Это его *максимальная ковалентность*. Таким образом, максимальная ковалентность атомов определяется числом валентных одноэлектронных облаков (для образования связей по обменному механизму), а также числом свободных валентных орбиталей и двухэлектронных облаков (для образования связей по донорно-акцепторному механизму). Атомы элементов одного периода обладают одинаковой максимальной ковалентностью.

Число неспаренных электронов в атоме в процессе образования связей может увеличиваться в результате возбуждения атома, при котором двухэлектронные облака распадаются на одноэлектронные и электроны промотируют из одного состояния в другое.

Например, атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных валентных электрона ($2s^2 2p^2$), а при возбуждении одного из $2s$ -электронов в $2p$ -состояние возникают четыре неспаренных электрона ($2s^1 2p^3$):



Подобное возбуждение возможно лишь в тех случаях, когда затрата энергии на возбуждение компенсируется энергией, выделяемой при образовании дополнительных связей. Поэтому промотирование возможно в основном в пределах одного энергетического уровня.

Так, увеличение ковалентности за счет возбуждения и промотирования электронов в атоме азота (элемента II периода)



невозможно, а в атоме фосфора (элемента III периода) возможно возбуждение $3s$ -электрона в $3d$ -состояние:



Число неспаренных электронов атома изменяется также при потере или присоединении им электронов. Так, объяснить образование молекулы азотной кислоты можно следующим образом.

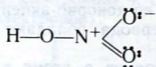
За счет потери одного из $2s$ -электронов атом азота превращается в ион N^+ с четырьмя неспаренными электронами:



Атом же кислорода за счет присоединения одного электрона превращается в ион O^- с одним неспаренным электроном:



Подобные превращения имеют место, например, при образовании молекулы HNO_3 . В ней атом азота связан с атомами кислорода четырьмя ковалентными связями и одной ионной, образованной за счет перехода одного из $2s$ -электронов атома азота к атому кислорода:



Следовательно, атом азота в азотной кислоте четырехвалентен. Исходя из валентных электронных структур атомов элементов, можно сделать вывод об их максимальной ковалентности. В таблице такой анализ сделан для атомов элементов II периода.

Атом	Валентная электронная структура невозбужденного атома	Валентная электронная структура возбужденного атома	Число образуемых атомов ковалентных связей		Донор или акцептор электронных пар	Максимальная ковалентность
			по обменному механизму	по донорно-акцепторному механизму		
Be			2	2	Акцептор	4
B			3	1	Акцептор	4
C			4	—	—	4
N			3	1	Донор	4
O			2	2	Донор	4

Таким образом, максимальная ковалентность атомов элементов II периода равна четырем. Максимальная ковалентность атомов элементов III периода равна шести, что соответствует участию в образовании связей одной $3s$ -, трех $3p$ - и двух $3d$ -орбиталей.

Направленность ковалентной связи обусловлена различием формы и взаимной направленностью в пространстве электронных облаков. Максимальное перекрывание связующих облаков может осуществляться лишь по соответствующим направлениям. Так, в случае p -электронов наибольшее перекрывание облаков происходит в направлении оси гантели. Следовательно, угол между двумя свя-

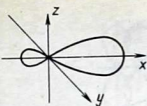


Рис. 69. Форма гибридного электронного облака.



($s+p$)-облака



Два sp -облака

Рис. 70. Расположение электронных облаков при sp -гибридизации.

зьями, образованными p -электронами данного атома, должен быть равен 90° . Подобная картина и наблюдается в молекулах сероводорода H_2S и селеноводорода H_2Se .

Чаще атом образует связи за счет электронов разных энергетических состояний. Например, у возбужденного атома бериллия (валентная конфигурация $2s^1 2p^1$) в образовании связи должны участвовать один s - и один p -электрон, у возбужденного атома бора ($2s^1 2p^2$) — один s - и два p -электрона, у возбужденного атома углерода ($2s^1 2p^3$) — один s - и три p -электрона и т. д. В этом случае происходит так называемая гибридизация: первоначальная форма электронных облаков (орбиталей) взаимно изменяется и образуются облака (орбитали) новой, но уже одинаковой формы. На рисунке 69 схематически показан вид гибридного облака, возникшего при комбинации облаков s - и p -электронов. Гибридное облако имеет большую вытянутость по одну сторону от ядра, чем по другую. Вследствие этого перекрывание облаков будет более полным и связи, образованные за счет гибридных облаков, более прочны, чем связи, образованные отдельными s - и p -облаками. Гибридизация связана с энергетическим выигрышем за счет образования более прочных связей и более симметричного распределения электронной плотности в молекуле. Чтобы гибридное состояние было устойчивым, необходимы энергетическая близость и достаточная плотность гибридизируемых облаков. В гибридизации могут участвовать s -, p - и d -орбитали одного энергетического уровня или s - и p -орбитали с главным квантовым числом n и d -орбитали с главным квантовым числом $(n-1)$.

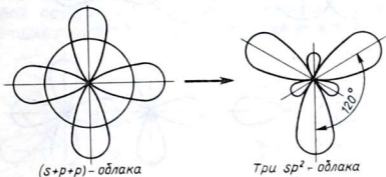


Рис. 71. Расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации.

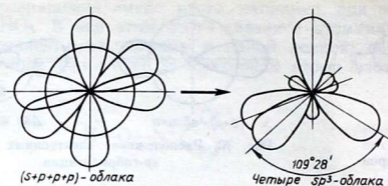


Рис. 72. Расположение электронных облаков при sp^3 -гибридизации.

sp -Гибридизация приводит к возникновению двух гибридных облаков, расположенных друг относительно друга под углом 180° (рис. 70). Комбинация облаков одного s - и двух p -электронов (sp^2 -гибридизация) приводит к образованию трех гибридных облаков, расположенных друг к другу под углом 120° (рис. 71). При sp^3 -гибридизации четыре гибридных облака симметрично ориентированы в пространстве к четырем вершинам тетраэдра, т. е. под углом $109^\circ 28'$ (рис. 72). Между связями, образованными в молекулах гибридными орбиталями, валентные углы такие же, как между соответствующими гибридными облаками. Так, линейные молекулы у таких веществ, как BeCl_2 , ZnCl_2 , треугольную форму имеют молекулы хлорида бора (III) BCl_3 ; тетраэдрическое расположение связей характерно для молекул метана CH_4 , тетрахлорида углерода CCl_4 , иона аммония NH_4^+ .

sp^3 -Гибридизация может осуществляться и в тех случаях, когда центральный атом молекулы образует менее четырех связей, но имеет неподделенные электронные пары. Так, если считать, что ковалентные связи в молекуле аммиака NH_3 образованы за счет участия трех p -электронов атома азота, а в молекуле воды H_2O — за счет двух p -электронов атома кислорода, то валентные углы HNN и HOH должны быть равны 90° . Однако $\angle \text{HNN}$ составляет 107° ,

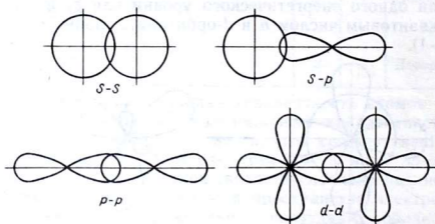


Рис. 73. Схема образования σ -связи.

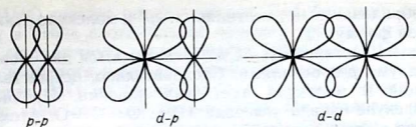


Рис. 74. Схема образования π -связи.

а $\angle \text{НОН}$ составляет 105° , что гораздо ближе к тетраэдрическому углу $109^\circ 28'$, чем к 90° . Это означает, что связи N—H в NH_3 и O—H в H_2O образованы не за счет чистых p -орбиталей атомов N и O , а за счет орбиталей, претерпевших частичную sp^2 -гибридизацию, в которой участвуют неподеленные двухэлектронные облака соответственно атомов N и O .

По характеру перекрывания электронных орбиталей различают σ -, π - и δ -связи.

Ковалентная связь, при которой однократное перекрывание электронных облаков происходит по линии, связывающей центры соединяющихся атомов, называется σ -связью (рис. 73).

π -Связи образуются за счет перекрывания p - или d -электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов (рис. 74).

δ -Связи образуются при перекрывании всех четырех лепестков d -электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях (рис. 75).

Ординарная связь всегда σ . В случае кратных связей одна связь σ , а остальные π . Например, в молекуле азота N_2 , имеющей тройную связь ($\text{N}\equiv\text{N}$), одна σ -связь, две другие π -связи (рис. 76).

σ -Связи осуществляются за счет перекрывания гибридных и негибридных орбиталей. π -Связи образуются только за счет перекрывания негибридных орбиталей. Направленность σ -связей обуславливает структуру молекулы или иона.

Например, в молекуле метана атом углерода образует четыре σ -связи с атомами водорода, при этом осуществляется sp^3 -гибридизация орбиталей и молекула имеет форму тетраэдра.

В молекуле этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ каждый атом углерода соединен σ -связями с атомами водорода. Соединение двух атомов углерода между собой осуществляется одной σ -связью и одной π -связью. Поскольку одна p -орбиталь атома углерода участвует в образовании

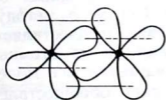


Рис. 75. Схема образования δ -связи.

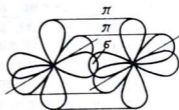


Рис. 76. Схема перекрывания электронных облаков в молекуле азота.

π -связи, гибридизация осуществляется sp^2 и молекула этилена имеет треугольную форму.

В молекуле ацетилена $H-C\equiv C-H$ имеются две π -связи, образованные двумя p -орбиталями. Следовательно, осуществляется sp -гибридизация и молекула ацетилена линейна. Проанализируем связь в молекуле оксида углерода (IV): $O=C=O$. Атом углерода образует две π -связи с атомами кислорода. В образовании σ -связей участвуют две гибридные sp -орбитали, и молекула линейна.

Поляризуемостью связи называется способность связи становиться полярной (или более полярной) в результате действия внешнего электрического поля.

Связь между атомами одного элемента неполярна. Связь же между атомами разных элементов всегда более или менее полярна. Это обуславливается различием размеров атомов и значением их электроотрицательности. Связующее электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома. Химическая связь тем полярнее, чем больше различие в значениях электроотрицательности атомов, между которыми она образована. Так, в ряду $C-H$, $N-H$, $O-H$, $F-H$ полярность связи увеличивается.

При попадании молекулы во внешнее электрическое или магнитное поле связь между атомами становится более полярной, длина диполя и дипольный момент увеличиваются. Внешнее поле могут создавать полярные молекулы других соединений.

В ряду однотипных соединений поляризуемость связи растет с увеличением размеров атомов и уменьшением их электроотрицательности, например в ряду $HCl-HBr-HI$.

Итак, МВС удовлетворительно описывает молекулы, в которых в соответствии с их структурой электронную плотность можно считать локализованной между соседними атомами.

Однако представление о локализованных (двухцентровых, двухэлектронных) химических связях оказывается недостаточным для объяснения многих экспериментальных фактов. В частности, МВС несостоятелен для описания молекул с нечетным числом электронов (например, молекулы NO , молекулярных ионов He_2^+ , H_2^+). МВС не объясняет магнитные свойства некоторых молекул (например, парамагнетизм O_2 , а следовательно, наличие в этой молекуле неспаренных электронов). Большие затруднения вызывает объяснение с помощью МВС энергетической характеристики многих соединений и некоторых других важных экспериментальных фактов. Этих недостатков, присущих МВС, в значительной степени лишен развиваемый в последние годы *метод молекулярных орбиталей*. Рассмотрим основные его положения. Согласно методу молекулярных орбиталей (ММО) химическая связь осуществляется электронами, находящимися на молекулярных (а не атомных) орбиталях. В образовании каждой связи участвуют все молекулярные орбитали, т. е. связь образуется за счет обобществления всех электронов всех атомов. ММО рассматривает распределение электронов в молекулах так же, как современная теория трактует распределение электронов в атомах. Положения атомных ядер и ор-

биталей ММО считает определенными. Подобно тому как каждому электрону в атоме соответствует атомная орбиталь (АО), в молекуле ему соответствует молекулярная орбиталь (МО). МО располагаются в области наиболее вероятного нахождения электрона в пространстве. МО не располагаются у одного атома, а простираются по всей молекуле или ее части. По аналогии с атомными s -, p -, d -, f -орбиталями молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами: σ , π , δ , ϕ . В отличие от атомных молекулярные орбитали являются многоцентровыми, поэтому по форме они сложнее атомных. В наиболее простом приближении молекулярные орбитали представляют собой линейную комбинацию атомных орбиталей. Обычно и используют приближенный метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Из n атомных орбиталей образуется n молекулярных орбиталей. Объединение двух атомов приводит к образованию двухцентровых МО, трех атомов — трехцентровых и т. д. Для того чтобы атомные орбитали взаимодействовали с образованием молекулярных орбиталей, они должны быть близки по энергии, перекрывать в значительной степени и иметь одинаковую симметрию относительно линии связи в молекуле. Исходя из форм атомных орбиталей, можно приближенно охарактеризовать формы соответствующих МО. Рассмотрим примеры образования двухцентровых МО. На рисунке 77 представлены форма и относительная энергия двухцентровых молекулярных орбиталей, возникающих при линейной комбинации двух $1s$ -орбиталей.

Во всех случаях одна молекулярная орбиталь возникает от сложения перекрывающихся частей АО, другая — от их вычитания. МО, получающаяся от сложения двух атомных орбиталей, характеризуется повышенной электронной плотностью в пространстве между ядрами и более низкой энергией, чем каждая из исходных

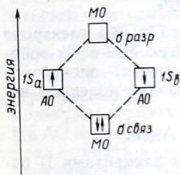


Рис. 77. Энергетическая схема образования МО при взаимодействии $1s$ -орбиталей двух атомов водорода.

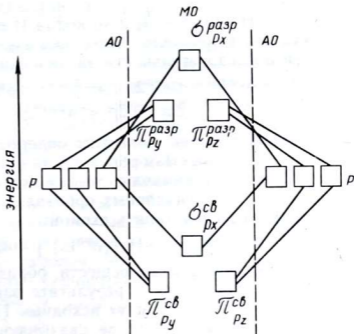


Рис. 78. Энергетическая схема образования МО из атомных p -орбиталей.

АО. Такую молекулярную орбиталь называют *связывающей* МО.

МО, получающаяся при вычитании атомных орбиталей, характеризуется повышенной электронной плотностью за ядрами. Она имеет более высокую энергию, чем исходные АО, и называется *разрыхляющей* МО.

Каждый электрон, находящийся на разрыхляющей МО, понижает устойчивость системы на такую величину, на какую ее повышает электрон на связывающей МО.

Комбинация атомных *s*-орбиталей дает молекулярные σ -орбитали.

На рисунке 78 представлены энергетическая схема образования двухцентровых МО из атомных *p*-орбиталей. Комбинация атомных p_x -орбиталей дает молекулярные σp_x -орбитали, комбинация же атомных p_y - и p_z -орбиталей дает молекулярные πp_y - и πp_z -орбитали. Рассмотрение химических связей в методе МО заключается в описании распределения электронов в молекуле по ее орбиталям. Заполнение МО, как и АО, происходит в соответствии с принципом Паули максимально двумя электронами с противоположными спинами. Заполнение МО подчиняется также правилу Гунда и принципу наименьшей энергии. МО двухатомных молекул по уровню энергии можно расположить в следующий ряд:

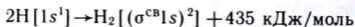
$$\sigma^{cb}1s < \sigma^{разр}1s < \sigma^{cb}2s < \sigma^{разр}2s < \pi^{cb}2p_y = \pi^{cb}2p_z < \sigma^{cb}2p_x < \pi^{разр}2p_y = \pi^{разр}2p_z < \sigma^{разр}2p_z$$

При образовании молекулы электроны занимают МО, отвечающие минимальной энергии, т. е. последовательность заполнения МО электронами осуществляется в соответствии с приведенным рядом.

Такой порядок заполнения МО реализуется при образовании молекул из атомов элементов, находящихся в начале II периода (Li_2-N_2). Начиная с O_2 и до конца II периода порядок заполнения молекулярных орбиталей несколько изменяется и соответствует следующей последовательности увеличения энергии МО:

$$\sigma^{cb}1s < \sigma^{разр}1s < \sigma^{cb}2s < \sigma^{разр}2s < \sigma^{cb}2p_x < \pi^{cb}2p_y = \pi^{cb}2p_z < \pi^{разр}2p_y < \pi^{разр}2p_z < \sigma^{разр}2p_x$$

При образовании молекулы водорода (рис. 77) оба электрона перейдут с атомных $1s$ -орбиталей на связывающую МО $\sigma^{cb}1s$ -орбиталь. Используя символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбиталях, образование молекулы водорода можно представить схемой:



В молекулах простых веществ, образованных элементами II периода, МО образуется в результате взаимодействия атомных $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбиталей. Из двух исходных $1s$ - и $2s$ - АО каждого атома образуются четыре МО: две связывающие и две разрыхляющие. Из шести исходных атомных p -орбиталей образуются шесть МО: три связывающие и три разрыхляющие. Для примера рассмотрим фор-

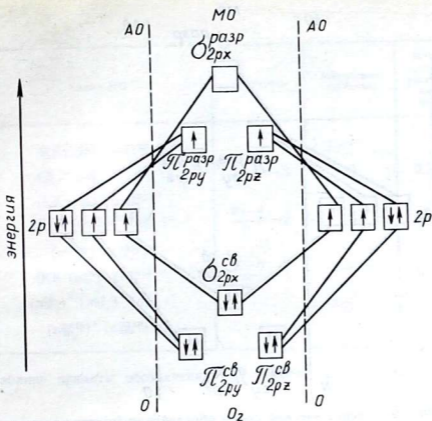
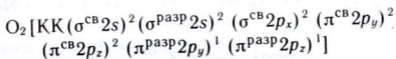


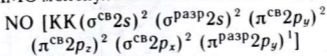
Рис. 79. Энергетическая схема образования молекулы кислорода O_2 .

мулу и энергетическую схему образования молекулы O_2 (рис. 79). Образование молекулы кислорода можно выразить следующей формулой:



Буквами КК показано, что четыре $1s$ -электрона практически не оказывают влияния на связь, два из них связывающие и два разрыхляющие. Как видно из формулы и энергетической схемы (рис. 79), на МО $\pi^{разр}2p_y$ и $\pi^{разр}2p_z$ в соответствии с правилом Гунда размещается по одному электрону. Таким образом, в молекуле O_2 оказывается два неспаренных электрона, так что эта молекула должна быть парамагнитной. Это и подтверждается опытом.

Молекулы H_2 и O_2 образованы атомами одного элемента. Теперь рассмотрим энергетическую схему образования двухатомной молекулы, образованной атомами разных элементов на примере NO. На АО атома азота имеется пять валентных электронов, на АО кислорода — шесть валентных электронов. Всего одиннадцать валентных электронов. В MMO молекула NO описывается следующей формулой:



Энергетическая схема ее представлена на рисунке 80. В моле-

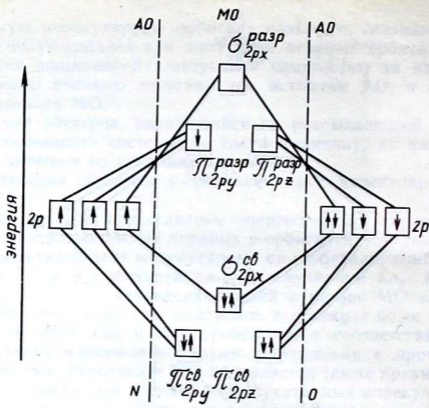


Рис. 80. Энергетическая схема образования молекулы оксида азота (II).

куле один неспаренный электрон, поэтому NO парамагнитен. Согласно ММО порядок (кратность) связи в молекуле оценивается полуразностью числа связывающих и разрыхляющих электронов.

Например, кратность связи в молекулах H_2 , O_2 и NO составляет соответственно

$$\frac{2}{2} = 1, \quad \frac{6-2}{2} = 2, \quad \frac{6-1}{2} = 2,5$$

Чем больше кратность связи, тем связь короче и прочнее. В таблице показана зависимость кратности, прочности и длины связи, а также магнитных свойств от характера заполнения МО в молекулах простых веществ, образованных элементами I и II периодов:

Молекулярная формула	Схема МО	Кратность	Магнитные свойства	Меж-ядерные расстояния, нм	Энергия связи, кДж/моль
H_2^+	(σ_{1s}^1)	$1/2$	П	0,106	255,5
H_2	(σ_{1s}^2)	$\frac{2}{2} = 1$	Д	0,073	431,9
He^{2+}	$[(\sigma_{1s}^2) (\sigma_{1s}^{разр})]$	$\frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$	П	0,108	238,0
He_2	$[(\sigma_{1s}^2) (\sigma_{1s}^{разр})^2]$	$\frac{2-2}{2} = 0$	Молекула не существует		

Молекулярная формула	Схема МО	Кратность	Магнитные свойства	Меж-ядерные расстояния, нм	Энергия связи, кДж/моль
N ₂	$[\text{KK}(\sigma_{2z}^{\text{в}})^2(\sigma_{2z}^{\text{азр}})^2(\pi_{2p_y}^{\text{в}})^2(\pi_{2p_z}^{\text{в}})^2(\sigma_{2p_x}^{\text{в}})^2]$	$\frac{8-2}{2}=3$	Д	0,110	940
O ₂	$[\text{KK}(\sigma_{2z}^{\text{в}})^2(\sigma_{2z}^{\text{азр}})^2(\pi_{2p_y}^{\text{в}})^2(\pi_{2p_z}^{\text{в}})^2(\sigma_{2p_x}^{\text{в}})^2(\pi_{2p_y}^{\text{азр}})(\pi_{2p_z}^{\text{азр}})]$	$\frac{8-4}{2}=2$	П	0,121	494
F ₂	$[\text{KK}(\sigma_{2z}^{\text{в}})^2(\sigma_{2z}^{\text{азр}})^2(\pi_{2p_y}^{\text{в}})^2(\pi_{2p_z}^{\text{в}})^2(\sigma_{2p_x}^{\text{в}})^2(\pi_{2p_y}^{\text{азр}})^2(\pi_{2p_z}^{\text{азр}})^2]$	$\frac{8-6}{2}=1$	Д	0,142	159

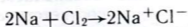
В таблице приняты обозначения: Д — диагнетизм, П — парамагнетизм.

Рассмотренные примеры показывают, что ММО объясняет строение и свойства таких молекул, описание которых часто не укладывается в рамки МВС. Современная химия использует оба метода. При описании молекул, в которых в соответствии с их структурой электронную плотность можно считать локализованной между соседними атомами, выводы МВС и ММО совпадают. В этих случаях обычно используют МВС как более наглядную теорию.

2. ИОННАЯ СВЯЗЬ

Ионная связь возникает между атомами, резко отличающимися друг от друга величинами электроотрицательности. Ионную связь следует рассматривать как предельный случай полярной ковалентной связи, когда пара электронов, образующая связь, очень сильно смещена к одному из атомов, так что можно считать ее практически принадлежащей этому атому.

Природу ионной связи, структуру и свойства ионных соединений объясняют с позиций электростатической теории химической связи. Такой подход является удачным для объяснения образующейся связи в галогенидах щелочных металлов. Например, при горении металлического натрия в хлоре в результате окислительно-восстановительной реакции образуются ионы сильно электроположительного элемента и ионы сильно электроотрицательного элемента:



Между образовавшимися ионами действуют силы электростатического притяжения. Соединений с ионным типом связи весьма ограниченное количество. Вместе с тем следует отметить, что чисто

ионная связь в соединениях не осуществляется. Так, измерение дипольного момента молекул хлорида натрия в газообразном состоянии показывает, что эффективный заряд ионов натрия и хлора составляет соответственно $+0,8$ и $-0,8$ (в единицах заряда электрона). Следовательно, даже в соединениях, которые рассматриваются как ионные, в некоторой степени проявляется ковалентный характер связи. Это не влияет на свойства соединений, и последние рассматриваются как вещества с ионным типом связи. Ионная связь характеризуется ненаправленностью и ненасыщаемостью. *Ненаправленность* ионной связи объясняется тем, что силовые поля ионов равномерно распределяются по всем направлениям в пространстве, поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака по любому направлению. Взаимодействие ионов друг с другом не приводит к полной взаимной компенсации их силовых полей. Вследствие этого у ионов сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Эта особенность ионной связи и называется *ненасыщаемостью*. Отсюда склонность ионов к ассоциации, что приводит к образованию единой гигантской «молекулы» — ионного кристалла, в котором каждый ион окружен сравнительно большим числом ионов противоположного знака.

3. ВАЛЕНТНОСТЬ И СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Под *валентностью* химического элемента понимается его способность к образованию химических связей.

Количественно валентность определяется числом химических связей, образованных атомом. Следовательно, она не может быть отрицательной и равной нулю.

При одинаковой валентности атомов в разных соединениях их поведение в химических реакциях может быть различным. Например, в HCl и HClO валентность хлора равна единице. Но в первом соединении атом хлора может в реакциях окисления-восстановления проявлять только восстановительные свойства, а во втором также сильные окислительные.

Если химическая связь полярна, то область перекрывания орбиталей, образующих связь, смещена к более электроотрицательному атому. В соответствии с этим представлением введено понятие о степени окисления.

Степень окисления атома в молекуле — это тот электрический заряд, который мог бы возникнуть у атома, если бы общая электронная пара двух атомов различных элементов была бы полностью смещена к более электроотрицательному атому.

Степень окисления атома обозначается числом со знаком «плюс» или «минус», которое соответствует числу оттянутых от атома или притянутых атомом электронных пар. Например, в молекуле хлороводорода HCl хлор и водород одновалентны, степень же окисления хлора -1 , а водорода $+1$. В молекуле азота $\text{N}\equiv\text{N}$ валентность атомов равна трем, а степень окисления — нулю,

так как связь неполярна. В ионных соединениях степень окисления соответствует числу отданных и приобретенных атомов электронов, т. е. зарядам ионов. Принимая во внимание, что молекулы электро-нейтральны (т. е. в них число положительных зарядов равно числу отрицательных зарядов), можно по молекулярной формуле определить степень окисления атомов.

Иными словами, для определения степени окисления атома элемента необходимо помнить, что алгебраическая сумма степеней окисления атомов, образующих молекулу, равна нулю.

При расчете степени окисления атомов различных элементов исходят из того, что степень окисления кислорода всегда -2 (кроме соединения OF_2 и пероксидов), а степень окисления водорода всегда $+1$ (кроме гидридов металлов). Например, степень окисления атома азота в HNO_3 определяют так: степень окисления кислорода -2 , водорода $+1$. Обозначив степень окисления азота как x , для молекулы HNO_3 запишем следующее уравнение: $(+1) + x + 3(-2) = 0$, откуда $x = +5$.

Атомы элементов могут обладать переменной степенью окисления. Степень окисления может быть равна и не равна валентности данного элемента. Так, в соединениях углерода: метане CH_4 , метиловом спирте CH_3OH , муравьином альдегиде CH_2O , муравьиной кислоте $HCOOH$ и оксиде углерода (IV) CO_2 — степени окисления углерода равны соответственно -4 , -2 , 0 , $+2$, $+4$, в то время как валентность углерода во всех этих соединениях равна четырем.

Понятие о степени окисления, хотя и является формальным и не всегда характеризует настоящее состояние атомов в соединениях, полезно и удобно при классификации различных веществ и при рассмотрении окислительно-восстановительных процессов.

4. МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Металлическая связь — это химическая связь в металлах. В отличие от ковалентных и ионных соединений в металлах небольшое число электронов одновременно связывает большое число ядерных центров, а сами электроны могут перемещаться в металле. Таким образом, в металлах нелокализованная химическая связь. Упрощенно металл можно рассматривать как плотно упакованную структуру из катионов, связанных друг с другом коллективизированными электронами («электронным газом»).

В связи с особенностями структуры металлы отличаются от других веществ высокой электрической проводимостью, теплопроводностью, металлическим блеском и др.

Упражнения

1. По какому механизму может образовываться ковалентная связь?
2. Что такое полярность связи и какова ее количественная характеристика?
3. От чего зависит степень полярности связи?
4. Что такое «максимальная ковалентность» и чем она определяется?
5. В чем состоит причина направленности ковалентной связи?

6. Как влияет характер гибридизации орбиталей на величины валентных углов? Привести примеры.

7. В чем состоит различие σ - и π -связей?

8. Проанализировать химическую связь и определить геометрию молекул следующих веществ: H_2 , Cl_2 , BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , CH_4 , C_2H_4 , H_2SO_4 , HNO_3 .

9. Определить степень окисления азота в KNO_2 , иода в KJO_3 , марганца в KMnO_4 , хрома в $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, азота в $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

10. Используя ММО, нарисовать энергетическую схему и рассчитать кратность связи в молекулах: H_2 , H_2^+ , N_2 , O_2 , F_2 , CO , NO .

VIII. ЭНЕРГЕТИКА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

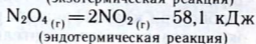
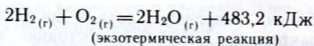
1. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ. ЭНТАЛЬПИЯ

При прохождении большинства химических реакций теплота Q или выделяется (реакция экзотермическая), или поглощается (реакция эндотермическая).

Уравнения реакций, в которых количество выделенной или поглощенной теплоты Q записывается как член уравнения, называются *термохимическими уравнениями*.

Теплота, выделенная или поглощенная, входящая в уравнение как продукт реакции, называется *тепловым эффектом реакции*.

Например:

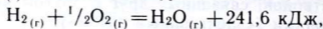


В приведенных уравнениях (+483,2 кДж) и (-58,1 кДж) соответственно тепловые эффекты реакций.

Величина теплового эффекта реакции зависит от количества участвующих в реакции веществ. Так, 483,2 кДж относится к образованию 2 моль H_2O .

Тепловой эффект реакции, отнесенный к образованию 1 моль вещества из простых веществ в их устойчивых состояниях, называется *теплотой образования данного вещества* (Q_f).

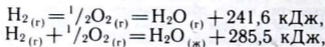
Так, $Q_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ составляет по уравнению



т. е. 241,6 кДж/моль.

Величина теплового эффекта реакции, а следовательно, и теплоты образования веществ зависят от того, в каких агрегатных состояниях находятся участвующие в реакции вещества.

Например:



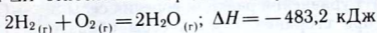
т. е. $Q_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} < Q_f \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Это связано с тем, что при переходе $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ выделяется теплота конденсации.

В общем можно сказать, что количество теплоты, выделившейся или поглотившейся в результате реакции, зависит только от относительного запаса энергии продуктов и исходных веществ.

Если этот относительный запас энергии измерен при постоянном давлении ($p = \text{const}$), то он называется *энтальпией* (H). Большинство реакций и проводится при постоянном атмосферном давлении. Положительная величина теплового эффекта (экзотермическая реакция) соответствует отрицательной величине ΔH реакции.

Значения ΔH относятся к определенному числу молей:



Если ΔH реакции относится к образованию 1 моль вещества из простых веществ, то такое изменение энтальпии называется *энтальпией образования вещества* (ΔH_f).

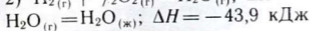
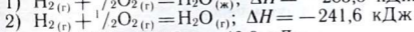
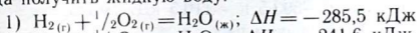
Все изменения энтальпии зависят от условий проведения опыта, количества, концентраций веществ и парциальных давлений газообразных компонентов.

В справочниках (табл. 13) обычно приводятся *стандартные энтальпии образования* (ΔH_{f298}^0), которые относятся к образованию 1 моль соединения из простых веществ в их устойчивых состояниях при $t^\circ = 25^\circ \text{C}$ (298 К) и $p = 101,3 \text{ кПа}$.

ΔH_{f298}^0 простых веществ в их устойчивых состояниях принимаются равными нулю.

Важно обращать внимание, к какому агрегатному состоянию относится ΔH_f . Естественно, что уровень энтальпии газообразной воды лежит выше уровня энтальпии жидкой воды.

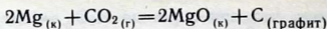
Существуют два пути, по которым можно из кислорода и водорода получить жидкую воду:



В обоих случаях $\Delta H_f \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ составит $-285,5 \text{ кДж/моль}$, т. е. не зависит от способа получения $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. В этом состоит суть основного закона термохимии — закона, открытого в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом. Суть этого закона в том, что изменение энтальпии зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути перехода (это одно из выражений закона сохранения энергии). В связи с этим термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители. Следствие из закона Гесса, применение которого упрощает многие термохимические расчеты, показывает, что ΔH реакции $= \sum \Delta H_f$ продуктов реакции $— \sum \Delta H_f$ исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Примеры термохимических расчетов

Пример 1. Рассчитать ΔH_{298}^0 реакции взаимодействия магния с оксидом углерода (IV):



По данным таблицы 13 стандартные энтальпии образования $\text{MgO}_{(к)}$ и $\text{CO}_{2(г)}$ равны соответственно $-601,8$ кДж/моль и $-395,5$ кДж/моль. Отсюда для стандартной энтальпии реакции находим:

ΔH_{298}^0 реакции = 2 моль ($-601,8$ кДж/моль) $- (-395,5$ кДж/моль).
1 моль = $-810,1$ кДж. Следовательно, реакция является экзотермической.

Пример 2. При сгорании 3,2 г серы выделилось 27,9 кДж. Рассчитать теплоту образования SO_2 .

Решение. Из уравнения реакции горения серы $\text{S}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \text{SO}_{2(г)}$ следует, что при сгорании 1 моль серы образуется 1 моль SO_2 . Значит, для получения 1 моль SO_2 требуется сжечь 32 г серы и при этом выделяется x кДж. Теплоту образования $\text{SO}_{2(г)}$ находим из пропорции:

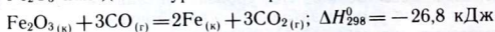
$$\frac{3,2}{32} = \frac{27,9}{x}; \quad x = \frac{32 \cdot 27,9}{3,2} = 279; \quad x = 279 \text{ кДж/моль}$$

Пример 3. При полном восстановлении 80 г $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(к)}$ оксидом углерода (II) выделяется 13,4 кДж. Рассчитать ΔH_{298}^0 Fe_2O_3 .

Решение. ΔH_{298}^0 реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 находим из пропорции:

$$\frac{160}{80} = \frac{x}{13,4}; \quad x = 26,8 \text{ кДж}; \quad \Delta H_{298}^0 \text{реакции} = -26,8 \text{ кДж}$$

ΔH_{298}^0 Fe_2O_3 находим из уравнения реакции:



По данным таблицы 13 стандартные энтальпии образования $\text{CO}_{2(г)}$ и $\text{CO}_{(г)}$ соответственно равны $-393,5$ и $-110,5$ кДж/моль.

ΔH_{298}^0 образования Fe_2O_3 обозначим через x .

$$3 \cdot (-393,5) - [3 \cdot (-110,5) + x] = -26,8,$$

откуда $x = -822,2$. Таким образом, ΔH_{298}^0 Fe_2O_3 составляет $-822,2$ кДж/моль.

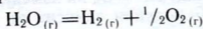
2. НАПРАВЛЕНИЕ И ПРЕДЕЛ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (с наименьшей энтальпией) и 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, перехода из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное (с наибольшей энтропией). *Энтропия является количественной мерой беспорядка в системе.*

Энтропия веществ при стандартных условиях называется *стандартной энтропией* и обозначается S_{298}^0 . Измеряется энтропия в таких же единицах, как молярная теплоемкость вещества. Так,

для оксида углерода (IV) $S_{298}^0 = 0,21$ кДж/моль·К. Значения S_{298}^0 находят, как справочные.

Для химических реакций направление изменения энтропии можно предсказать, зная состояние участвующих в реакции веществ. Например, для реакции разложения воды



объем продуктов реакции больше объема исходных веществ. Следовательно, беспорядок и вероятность больше в правой части уравнения, т. е. сумма энтропий 1 моль H_2 и $1/2$ моль $\text{O}_2 >$ энтропии 1 моль $\text{H}_2\text{O}_{(r)}$. Для расчета ΔS реакции по справочным данным из суммы энтропий полученных веществ вычитают сумму энтропий исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов).

Проверим расчетом изменение энтропии для приведенного выше примера. По данным таблицы 13:

Вещество S_{298}^0 , кДж/моль·К

$\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ 0,19

$\text{H}_{2(r)}$ 0,13

$\text{O}_{2(r)}$ 0,20

Рассчитаем $\Delta S_{\text{реакции}}^0$:

$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = [S_{\text{H}_{2(r)}}^0 + 1/2 S_{\text{O}_{2(r)}}^0] - S_{\text{H}_2\text{O}_{(r)}}^0 = (0,13 + 0,10) - 0,19 = +0,04; \Delta S_{\text{реакции}}^0 = 0,04 \text{ кДж/моль}$$

Для реакции $\text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{CaCO}_{3(к)}$ можно предсказать уменьшение энтропии, так как объем системы уменьшается. Расчет подтверждает это предположение:

Вещество S_{298}^0 , кДж/моль·К

$\text{CaO}_{(к)}$ 0,04

$\text{CO}_{2(r)}$ 0,21

$\text{CaCO}_{3(к)}$ 0,09

$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = 0,09 - (0,04 + 0,21) = -0,16;$$

$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = -0,16 \text{ кДж/моль·К}$$

Если же реакция происходит без изменения объема, то предсказать изменение энтропии без расчета невозможно.

Таким образом, можно сформулировать, при каких величинах ΔH и ΔS возможно самопроизвольное протекание процесса.

а) При $\Delta S = 0$ направление процесса определяется величиной ΔH , которая должна быть меньше нуля.

б) При $\Delta H = 0$ самопроизвольный процесс возможен, если $\Delta S > 0$.

Суммарный эффект влияния движущихся сил на процессы, протекающие при постоянных температурах и давлении, отражается изменением *изобарно-изотермического потенциала (G) (энергии Гиббса)*.

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum G_{\text{продуктов}} - \sum G_{\text{исходных веществ}} \\ \text{реакции}$$

(с учетом стехиометрических коэффициентов).

Изменение энергии Гиббса одновременно учитывает изменение энергетического запаса системы и степени ее беспорядка. В ус-

ловиях $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ реакции протекают самопроизвольно в сторону уменьшения энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), и устойчивое состояние системы соответствует его минимальному значению. При наступлении равновесия $\Delta G = 0$. При этом в системе не происходит ни энергетических изменений ($\Delta H = 0$), ни изменений степени беспорядка ($\Delta S = 0$). Величина ΔG реакции зависит от температуры, а также от природы и концентраций взятых и получающихся веществ.

При вычислении стандартных ΔG реакций используют стандартные (табл. 13) ΔG образования ($\Delta G_{f,298}^0$) веществ. При этом $\Delta G_{f,298}^0$ наиболее устойчивых форм простых веществ, так же как и стандартные энтальпии их образования, принимаются равными нулю.

Энергия Гиббса связана с величинами изменения энергии системы и беспорядка в ней следующим уравнением:

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

Таким образом:

1) чем больше отрицательная величина ΔH , тем больше отрицательная величина ΔG ;

2) чем больше положительная величина ΔS , тем больше отрицательная величина ΔG .

Рассмотрение приведенного уравнения зависимости ΔG реакции от ΔH и ΔS приводит к следующим выводам:

1-й случай. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то $\Delta G < 0$, т. е. экзотермическая реакция с увеличением энтропии в системе возможна при всех температурах.

2-й случай. Если $\Delta H > 0$, а $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$, т. е. эндотермическая реакция с уменьшением энтропии в системе невозможна ни при каких температурах.

3-й случай. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ или $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то знак при ΔG зависит от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$, но реакция возможна только в случае $\Delta G < 0$.

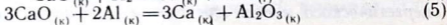
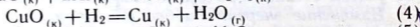
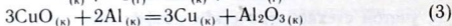
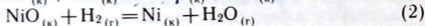
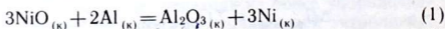
Для определения направленности процесса можно рассчитать ΔG реакции по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ или, пользуясь справочными величинами, $\Delta G_{f,298}^0$.

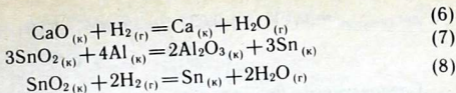
Рассмотрим примеры пользования справочными данными (табл. 13) для установления направленности реакций.

Примеры химико-термодинамических расчетов

Пример 1. Какие из перечисленных оксидов (NiO , CuO , CaO , SnO_2) могут быть восстановлены до свободного металла при 298 К: а) алюминием; б) водородом?

Решение.





По данным таблицы 13:

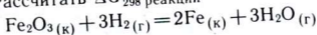
Вещество	$\Delta G_{f_{298}}^0$, кДж/моль
NiO _(к)	-211,6
CuO _(к)	-129,9
CaO _(к)	-604,2
SnO _{2(к)}	-519,3
Al ₂ O _{3(к)}	-1582,0
H ₂ O _(г)	-228,6

Рассчитаем ΔG_{298}^0 для всех указанных реакций:

$$\begin{aligned} \Delta G_1^0 &= -1582 - 3(-211,6) = -947,2 \text{ кДж} \\ \Delta G_2^0 &= -228,6 - (-211,6) = -17 \text{ кДж} \\ \Delta G_3^0 &= -1582 - 3(-129,9) = -1192 \text{ кДж} \\ \Delta G_4^0 &= -228,6 - (-129,9) = -98,7 \text{ кДж} \\ \Delta G_5^0 &= -1582 - 3(-604,2) = 230,6 \text{ кДж} \\ \Delta G_6^0 &= -228,6 - (-604,2) = 376,2 \text{ кДж} \\ \Delta G_7^0 &= 2(-1582) - 3(-519,3) = -1606,1 \text{ кДж} \\ \Delta G_8^0 &= 2(-228,6) - (-519,3) = -62,1 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Ответ: при 298 К возможны реакции 1, 2, 3, 4, 7. CaO не восстанавливается алюминием и водородом при 298 К. SnO₂ при этих условиях не может быть восстановлен водородом.

Пример 2. Рассчитать ΔG_{298}^0 реакции



и определить, выше какой температуры возможен прямой процесс.

Решение.

По данным таблицы 13:

Вещество	$\Delta H_{f_{298}}^0$, кДж/моль	ΔS_{298} , кДж/моль·К	$\Delta G_{f_{298}}^0$, кДж/моль
Fe ₂ O _{3(к)}	-822,2	0,090	-740,3
H ₂ O _(к)	-241,8	0,190	-228,6
H _{2(г)}	0	0,130	0
Fe _(к)	0	0,027	0

$$\Delta G_{298}^0 \text{ реакции} = 3 \cdot (-228,6) - (-740,3) = 54,5 \text{ кДж}$$

Таким образом, при $T=298$ К прямая реакция невозможна. Вероятен обратный процесс — взаимодействие железа с водой ($\Delta G_{298}^0 = -54,5$ кДж).

Далее можно из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ рассчитать, при какой температуре установится равновесие ($\Delta G = 0$, т. е. $\Delta H =$

$$= T\Delta S; T = \frac{\Delta H}{\Delta S}:$$

$$\Delta H_{298}^0 \text{ реакции} = (-241,8 \cdot 3) - (-822,2) = 96,8 \text{ кДж}$$

$$\Delta S_{298}^0 \text{ реакции} = (0,190 \cdot 3 + 0,027 \cdot 2) = (0,090 + 0,130 \cdot 3) = 0,144 \text{ кДж/К}$$

$$T = \frac{96,8}{0,144} = 672,2 \text{ К}$$

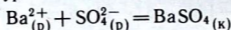
Следовательно, при 672,2 К устанавливается равновесие, а при температуре выше 672,2 К для прямой реакции $\Delta G < 0$, и процесс возможен.

Для расчетов, связанных с направленностью ионных реакций в растворах, используются величины термодинамических функций для ионов.

Пример 3. Доказать, возможна ли реакция в растворе между $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 .

Решение.

Запишем ионное уравнение:



По данным таблицы 13:

Вещество	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль
$\text{Ba}^{2+}_{(p)}$	-547
$\text{SO}_4^{2-}_{(p)}$	-745
$\text{BaSO}_4_{(к)}$	-1351,8

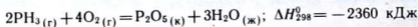
$$\Delta G_{298}^0 \text{ реакции} = -1351,8 - [-547 + (-745)] = -59,8 \text{ кДж}$$

$\Delta G_{\text{реакции}} < 0$, и реакция идет в сторону выпадения осадка.

Пользуясь величинами $\Delta G_{f,298}^0$, можно сравнивать термическую прочность одготипных соединений. Чем меньше алгебраическая величина ΔG_f , тем прочнее соединение.

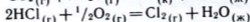
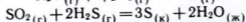
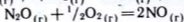
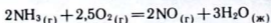
Упражнения и задачи¹

1. Определить стандартную энтальпию образования ($\Delta H_{f,298}^0$) PH_3 , исходя из уравнения:

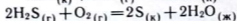
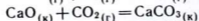
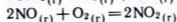
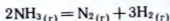


2. Вычислить $\Delta H_{f,298}^0$ реакции восстановления оксида цинка углем с образованием CO .

3. По данным таблицы 13 вычислить ΔG_{298}^0 следующих реакций и определить принципиальную возможность их осуществления в стандартных условиях:

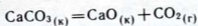


4. Не производя вычислений, установить знак ΔS_{298}^0 следующих процессов:



¹ Для расчетов использовать данные таблицы 13.

5. Вычислить ΔG^0 для реакции



при 25, 500 и 1500 °С (зависимостью ΔH^0 и ΔS^0 от температуры пренебречь). Найти температуру, выше которой указанная реакция может протекать самопроизвольно.

6. Рассчитать ΔG_{298}^0 реакций и определить, может ли быть восстановлен РbО до Рb алюминием, водородом при 298 К.

IX. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. КАТАЛИЗ

Скорость химических реакций в гомогенных системах.

Системой в химии называется часть пространства, заполненная веществом или смесью веществ и ограниченная от окружающей среды. Отдельные части системы, имеющие на всем протяжении одинаковые физические свойства, однородный химический состав и обладающие поверхностью раздела, называются фазами.

Смесь газов, вода, растворы являются примерами гомогенных систем (число фаз — 1).

К гетерогенным системам относятся системы, состоящие из нескольких фаз, например:

вода — лед — водяной пар (число фаз — 3);

вода — кислород — водород (число фаз — 2).

Химические реакции протекают с различной скоростью. Эта скорость измеряется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Концентрацию чаще всего выражают числом молей в литре, а время — в секундах.

Скорость химических реакций зависит от различных факторов. Основным из них является природа реагирующих веществ. Скорость химических реакций также зависит от концентрации реагирующих веществ и от условий, при которых осуществляется реакция.

Для того чтобы молекулы реагирующих веществ вступили в химическое взаимодействие, необходимо их столкновение. Следовательно, чем чаще будут сталкиваться молекулы реагирующих веществ, тем больше будет скорость реакции. Число столкновений молекул в единицу времени зависит от скорости их движения и от количества их в единице объема, т. е. от температуры и концентрации веществ.

Следует отметить, что не каждое столкновение между молекулами приводит к образованию новых веществ. Химическое взаимодействие происходит только между «активными» молекулами, т. е. обладающими в момент столкновения большей энергией, чем средняя энергия молекул в системе. Избыток над средней энергией молекул, необходимый для того, чтобы реакция началась, называется *энергией активации*. Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше и число «активных» молекул в единице объема, а следовательно, и скорость реакции.

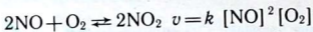
Закон действия масс. Н. Н. Бекетов (1865 г.) впервые установил влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химического процесса и на его направление. Позднее

(1867 г.) норвежские ученые Гульдберг и Вааге сформулировали это положение в более общей форме: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ* (закон действия масс). Если в реакцию вступают два вещества А и В ($mA + nB = pC$), то математическое выражение закона действия масс для данной реакции будет:

$$v = k [A]^m [B]^n,$$

где v — скорость реакции, $[A]$ и $[B]$ — молярные концентрации веществ А и В, k — константа скорости реакции, m и n — коэффициенты в уравнении реакции.

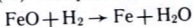
Пример:



Вероятность одновременного столкновения более чем трех частиц крайне мала. Поэтому сложные реакции, уравнения которых содержат большое число частиц, представляют собой совокупность последовательно или параллельно протекающих процессов, каждый из которых происходит, как правило, при столкновении двух частиц или в результате распада отдельной частицы. В подобных случаях закон действия масс применим только к каждой отдельной стадии реакции, но не к реакции в целом.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от их природы и от температуры. Ее численное значение равно скорости реакции при условии, если концентрации реагирующих веществ равны единице.

Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Закономерности, определяющие течение реакций в гомогенных системах, распространяются на гетерогенные системы не в полной мере. Например, в гетерогенной системе газ — твердое вещество, столкновение между молекулами газа и твердого вещества может происходить лишь на поверхности раздела фаз. Концентрация твердого вещества представляет собой постоянную величину и входит в константу скорости. Например, для восстановления оксида железа (II) водородом



скорость реакции пропорциональна только концентрации водорода, т. е.

$$v = k [H_2]$$

В гетерогенных системах реакция проходит на поверхности раздела фаз, поэтому, чем больше поверхность соприкосновения, тем больше скорость реакции. Вот почему твердые вещества значительно быстрее реагируют в измельченном состоянии.

Влияние температуры на скорость реакции. С повышением температуры увеличивается доля активных молекул в системе, а следовательно, увеличивается и число столкновений активных молекул в единицу времени. В связи с этим при повыше-

нии температуры на каждые 10°C скорость реакции возрастает примерно в 2—4 раза.

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость данной реакции при повышении температуры на 10°C , называется *температурным коэффициентом реакции*. Обычно он равен 2—4.

Для случая, когда температурный коэффициент реакции равен двум, математическое выражение зависимости скорости реакции от температуры имеет следующий вид:

$$v_k = v_n \cdot 2^n,$$

где v_k — скорость реакции при любой конечной (заданной) температуре, v_n — начальная скорость, n — число десятков градусов, на которое изменилась температура.

Пример. Определить, как изменится скорость химической реакции при повышении температуры от 20 до 50°C , если температурный коэффициент данной реакции равен двум:

$$v_{50^\circ\text{C}} = v_{20^\circ\text{C}} \cdot 2^{\frac{50-20}{10}} = v_{20^\circ\text{C}} \cdot 2^3 = v_{20^\circ\text{C}} \cdot 8,$$

т. е. скорость реакции возрастает в восемь раз.

Влияние катализатора на скорость химической реакции. Вещества, изменяющие скорость химического процесса, называются *катализаторами*. Катализаторами могут быть твердые, жидкие и газообразные вещества, состав и количество которых к концу реакции остаются без изменения.

Изменение скорости химической реакции в присутствии катализатора называется *катализом*.

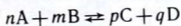
Различают катализ *гомогенный* и *гетерогенный* по тому, находится ли катализатор и реагирующие вещества в одной или в разных фазах. При гетерогенном катализе соответственно имеется граница раздела фаз.

Катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии, получил название *микроретерогенного*. К этому роду катализа относятся биокаталитические процессы, в которых катализаторами являются ферменты.

Наряду с веществами, ускоряющими реакцию, применяют и вещества, замедляющие реакцию. Такие вещества называются *ингибиторами*.

Химическое равновесие. Все химические реакции можно разделить на обратимые и необратимые. Обратимыми называют реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, необратимыми — реакции, протекающие практически до конца в одном направлении. Число необратимых реакций ограничено: большинство реакций в той или иной мере обратимы.

В случае обратимого химического процесса



скорость прямой реакции (слева направо) по закону действующих масс выразится уравнением:

$$v_1 = k_1 [A]^n [B]^m$$

Скорость обратной (справа налево) выразится уравнением:

$$v_2 = k_2 [C]^p [D]^q$$

При установлении химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$v_1 = v_2 \text{ или } k_1 [A]^n [B]^m = k_2 [C]^p [D]^q,$$

откуда следует:

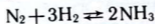
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m}$$

Заменяя отношение двух постоянных величин $\frac{k_1}{k_2}$ постоянной величиной K , получаем:

$$K = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^n [B]^m},$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ — равновесные концентрации веществ.

Так, например, для обратимого процесса



$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] [H_2]^3}$$

Приведенное выражение является уравнением химического равновесия. Оно показывает, что при обратимых реакциях равновесие устанавливается, когда отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций исходных веществ (величины всех концентраций возводятся в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов) становится равным некоторой постоянной величине K .

Величина K называется *константой химического равновесия* и представляет характерную для каждой обратимой реакции величину, которая определяется природой реагирующих веществ, не зависит от их концентрации, но зависит от температуры.

При повышении температуры константа равновесия увеличивается (если k_1 растет интенсивнее, чем k_2), уменьшается (если k_2 растет интенсивнее, чем k_1) или остается неизменной (если k_1 и k_2 изменяются с одинаковой интенсивностью).

С помощью уравнения константы равновесия можно определить концентрации веществ в момент равновесия, если известны величина K и исходные концентрации, и наоборот.

Пример. Реакция образования иодоводорода протекает по уравнению $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$. Исходная концентрация водорода равна 1 моль/л, а иода — 0,6 моль/л. Рассчитать концентрации всех трех веществ в момент равновесия, если к моменту его установления при некоторой температуре в реакцию вступило 50% водорода. Чему равна константа равновесия?

Решение. Из уравнения реакции видно, что вследствие взаимодействия 1 моль водорода с 1 моль иода образуется 2 моль иодоводорода. По условию задачи в реакцию вступило 50% водорода, т. е. 0,5 моль/л, следовательно, в реакцию вступило столько же молей иода, и образовался 1 моль/л иодоводорода. Отсюда в момент равновесия концентрации веществ следующие:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= 1 - 0,5 = 0,5 \text{ (моль/л)} \\ [\text{I}_2] &= 0,6 - 0,5 = 0,1 \text{ (моль/л)} \\ [\text{HI}] &= 1 \text{ (моль/л)} \end{aligned}$$

Константу равновесия рассчитывают по уравнению:

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{1}{0,5 \cdot 0,1} = 20$$

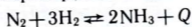
Смещение химического равновесия. Состояние химического равновесия в основном зависит от трех величин: а) концентраций реагирующих веществ, б) температуры и в) давления, если в реакции участвуют газы. При изменении хотя бы одной из указанных величин химическое равновесие, которое является подвижным, нарушается, и концентрации всех участвующих в реакции веществ начинают изменяться. Изменение концентраций продолжается до тех пор, пока отношение произведения концентраций образующихся веществ к произведению концентраций вступающих в реакцию веществ не станет равно константе равновесия данной реакции при данной температуре, т. е. пока скорости прямой и обратной реакций не сравняются. Тогда снова устанавливается равновесие, но уже при иных, чем раньше, концентрациях веществ.

Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется *смещением или сдвигом равновесия*. Если при этом увеличиваются концентрации веществ, обозначенных в правой части уравнения, то говорят, что равновесие смещается вправо; при увеличении концентрации веществ, обозначенных в левой части уравнения, говорят о смещении равновесия влево.

Направление, в котором смещается равновесие, определяется следующим правилом:

если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, например концентрацию какого-либо из реагирующих веществ, или температуру, или давление, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению (принцип Ле Шателье).

Для примера рассмотрим равновесную газовую систему:



Согласно принципу Ле Шателье уменьшение концентрации одного из компонентов вызовет сдвиг химического равновесия в сторону образования этого компонента. Уменьшение концентрации азота или водорода в приведенной системе вызовет смещение равновесия в сторону диссоциации аммиака, и наоборот. При повыше-

нии температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса (в данном примере в сторону обратной реакции), при понижении температуры — в сторону экзотермического процесса (в примере в сторону прямой реакции). При увеличении давления равновесие смещается в сторону реакции, приводящей к образованию меньшего числа молекул газов, а следовательно, и меньшего объема (в примере в сторону прямой реакции).

Катализаторы изменяют в равной мере скорость прямого и обратного процессов, способствуют скорейшему установлению равновесия в системе, не оказывая, однако, какого-либо влияния на состояние равновесия.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Штатив с лапкой и кольцом. 3) Метроном или секундомер. 4) Кристаллизатор. 5) Пробирка с газоотводной трубкой. 6) Горелка. 7) Термометр на 100 °С. 8) Прибор для изучения скорости гетерогенных реакций (рис. 81). 9) Два сообщающихся сосуда (рис. 82), заполненные оксидом азота (IV). 10) Штатив с пробирками. 11) Пробирки емкостью 50 мл с номерами (3 шт.). 12) Мерный цилиндр для воды на 25 мл. 13) Мерные цилиндры для раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ емкостью 25 мл (1 шт.) и для раствора серной кислоты H_2SO_4 емкостью 25 мл (1 шт.). 14) Химические стаканы емкостью 200 мл (2 шт.) и емкостью 25 мл (1 шт.). 15) Ступка. 16) Пипетка. 17) Шпатель. 18) Лучинка.

Реактивы и материалы. 1) Цинк гранулированный (протравленный) и в порошке. 2) Железо (порошок и стружка). 3) Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. 4) Оксид марганца (IV) MnO_2 . 5) Оксид кремния (IV) SiO_2 . 6) Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. 7) Иодид калия KI . 8) Хлорид калия KCl .

Растворы. 1) Уксусная кислота CH_3COOH (0,1 н.). 2) Соляная кислота HCl (0,1 н.). 3) Азотная кислота HNO_3 (2 н.). 4) Серная кислота H_2SO_4 (2 н. и 1 : 200). 5) Пероксид водорода H_2O_2 (30%). 6) Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,001 н. и насыщ.). 7) Роданид калия KSCN (0,001 н. и насыщ.). 8) Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 н. и 1 : 200). 9) Сульфат марганца (II) MnSO_4 или нитрат марганца (II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.). 10) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 11) Индигокармин.

1. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для проведения опыта укрепить в штативе вертикально пробирку с газоотводной трубкой, свободный конец которой опустить в кристаллизатор с водой (рис. 56). Другую пробирку, заполненную водой, перевернуть вверх дном и опустить в кристаллизатор с водой. Пробирку с газоотводной трубкой заполнить на 2/3 объема 0,1 н. раствором уксусной кислоты, затем внести туда 2—3 гранулы цинка, предварительно промытые водой и высушенные фильтровальной бумагой. Закрывать пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой под водой подвести под отверстие пробирки с водой (следить, чтобы в пробирку не проник воздух и чтобы не вылилась из нее вода). С помощью секундомера или метронома отметить время заполнения пробирки газом.

По окончании опыта вылить уксусную кислоту из пробирки, промыть цинк, высушить его фильтровальной бумагой. Провести опыт снова, заполнив пробирку на 2/3 объема 0,1 н. раствором соляной кислоты.

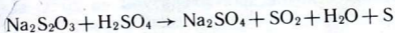
Сравнить скорости взаимодействия с цинком соляной и уксус-

ной кислот одинаковой концентрации и объяснить наблюдаемые явления.

2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

а) К 1 н. раствору тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прилить 2 н. раствор серной кислоты H_2SO_4 .

Наблюдать помутнение раствора, которое вызвано взаимодействием тиосульфата натрия и серной кислоты с выделением свободной серы:



Время, которое проходит от начала реакции до заметного помутнения раствора, характеризует скорость реакции.

б) В три большие пронумерованные пробирки налить разбавленный (1:200) раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: в первую — 5 мл, во вторую — 10 мл, в третью — 15 мл. К содержимому первой пробирки добавить затем 10 мл воды, а второй — 5 мл воды. В три другие пробирки налить по 5 мл разбавленной (1:200) серной кислоты. В каждую пробирку с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ прилить при помешивании по 5 мл приготовленной H_2SO_4 и определить время с момента добавления кислоты до помутнения раствора в каждой пробирке.

Записать результаты по следующей форме:

№ пробирки	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем H_2O , мл	Объем раствора H_2SO_4 , мл	Общий объем раствора, мл	Условная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время протекания реакции до появления мути, τ	Скорость реакции в условных единицах, $v = \frac{1}{\tau}$
1	5	10	5	20	1С		
2	10	5	5	20	2С		
3	15	—	5	20	3С		

Те же результаты изобразить графически, отложив на оси абсцисс условные концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а на оси ординат — скорости реакции $v = 1/\tau$.

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Согласуются ли ваши наблюдения с законом действия масс?

3. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для опыта взять разбавленные (1:200) растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 .

Налить в три большие пронумерованные пробирки по 10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в другие три пробирки — по 10 мл раствора серной

кислоты и разделить их на три пары: по пробирке с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4 в каждой паре.

Отметить температуру воздуха в лаборатории, слить вместе растворы первых двух пробирок, встряхнуть и определить время с момента добавления кислоты до помутнения раствора.

Две другие пробирки поместить в химический стакан с водой и нагреть воду до температуры на 10°C выше комнатной. За температурой следить по термометру, опущенному в воду. Слить содержимое пробирок, встряхнуть и отметить время от слива до появления мути.

Повторить опыт с оставшимися двумя пробирками, нагрев их в том же стакане с водой до температуры на 20°C выше комнатной. Записать результаты по следующей форме:

№ пробирки	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Объем раствора H_2SO_4 , мл	Температура, $^\circ\text{C}$	Время до появления мути, τ	Скорость реакции в условных единицах. $v = \frac{1}{\tau}$
1	10	10	$^\circ\text{C}$		
2	10	10	$^\circ\text{C} + 10^\circ$		
3	10	10	$^\circ\text{C} + 20^\circ$		

Составить график, иллюстрирующий зависимость скорости реакции от температуры для данного опыта. Для этого на оси абсцисс нанести в определенном масштабе значения температуры опытов, а на оси ординат — величины скорости реакции $v = 1/\tau$.

Сделать вывод о зависимости скорости химической реакции от температуры. Какие значения принимает температурный коэффициент для большинства химических реакций?

✓ 4. СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

а) В сухой ступке осторожно смешать (не растирая) несколько кристаллов нитрата свинца (II) и иодида калия. Происходит ли изменение окраски?

Энергично растереть кристаллы. Что происходит? Из пипетки добавить к смеси несколько капель воды; обратить внимание на изменение окраски. Объяснить опыт. Написать уравнение реакции.

б) Собрать прибор (рис. 81). В колбу емкостью 50 мл внести 0,2 г порошка цинка или железа, прилить 20 мл 2 н. раствора серной кислоты. Быстро закрыть колбу газоотводной трубкой, конец которой подвести под бюретку, заполненную водой, и определить объем водорода, выделившегося в течение 5 мин. Опыт вести при постоянной температуре, тщательно взбалтывая смесь реагирующих веществ.

Проделать тот же опыт, используя 0,2 г металла в виде железной стружки или гранул цинка. Как влияет на скорость химической реакции, протекающей в гетерогенной среде, величина поверхности реагирующих веществ?

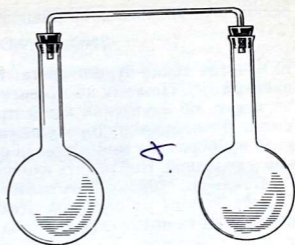
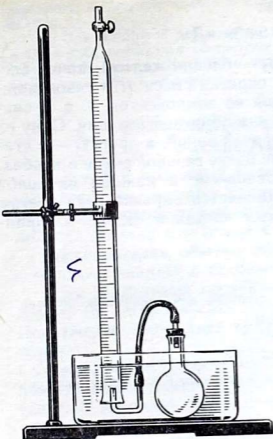


Рис. 82. Прибор для изучения смещения химического равновесия при изменении температуры.

← Рис. 81. Прибор для изучения скорости гетерогенных химических реакций.

5. СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В небольшом стаканчике смешать по 10 мл 0,001 н. растворов хлорида железа (III) FeCl_3 и роданида калия KSCN . Написать уравнение этой обратимой реакции и выражение константы равновесия для нее.

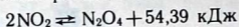
Полученный раствор разлить поровну в четыре пробирки. В первую пробирку добавить немного концентрированного раствора хлорида железа (III), во вторую — концентрированного раствора роданида калия, в третью — немного кристаллического хлорида калия, а четвертую пробирку оставить для сравнения. Сравнить цвет жидкостей в пробирках. По изменению интенсивности окраски судят об изменении концентрации роданида железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, т. е. о смещении равновесия. Объяснить изменение цвета на основании закона действия масс. Сместится ли равновесие при разбавлении полученных растворов?

6. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Для опыта использовать два сообщающихся сосуда (рис. 82), заполненные оксидом азота (IV).

Оксид азота (IV) полимеризуется, и в результате обратимой

реакции устанавливается равновесие:

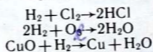


NO_2 — газ темно-бурого цвета, N_2O_4 — бледно-желтый, почти бесцветный газ. Поэтому по изменению окраски смеси этих газов можно судить об изменении концентрации ее компонентов, т. е. о смещении равновесия в сторону прямой или обратной реакции. Одну из колб прибора опустить в стакан с горячей водой, а другую — в стакан с холодной. Наблюдать изменение цвета газовой смеси в колбах.

В какую сторону сместилось равновесие в каждой из колб? Вынуть сосуды из стаканов. Как изменяется окраска газа в этом случае? Дать объяснение наблюдаемым явлениям, исходя из принципа Ле Шателье.

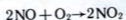
Упражнения и задачи

1. Написать математическое выражение скорости для следующих реакций:



2. Чему равна константа скорости химической реакции? Каков физический смысл этой величины?

3. Как изменяется скорость реакции:

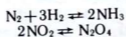


а) при увеличении концентрации NO в два раза; б) при одновременном увеличении концентрации NO и O_2 каждой в три раза?

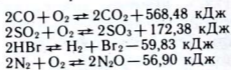
4. Во сколько раз реакция горения серы в чистом кислороде должна протекать быстрее, чем в воздухе?

5. Как изменится скорость химической реакции $2\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$, если концентрацию одного из реагирующих веществ увеличить в три раза, а температуру смеси понизить на 30°C ? Температурный коэффициент равен 2.

6. Написать математическое выражение константы химического равновесия для следующих реакций:



7. В какую сторону сместятся равновесия реакций:



а) при понижении температуры; б) при повышении давления?

8. Равновесие реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ: $[\text{H}_2] = 0,3$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,08$ моль/л, $[\text{HI}] = 0,35$ моль/л. Определить исходные концентрации иода и водорода.

9. Скорость образования HI из иода и водорода при 443°C в момент, когда $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1$, составляет $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/с. Скорость распада иодоводорода при той же температуре и при $[\text{HI}] = 1$ составляет $3 \cdot 10^{-4}$ моль/с. Определить константу равновесия реакции при указанной температуре.

10. Исходные концентрации иода и водорода при синтезе иодоводорода составляли каждая 1 моль/л. Вычислить равновесные концентрации веществ при 450°C , если константа химического равновесия при этой температуре равна 50.

11. Определить константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, если исходная кон-

центрация $N_2O_4 = 0,02$ моль/л и к моменту равновесия диссоциация его составляет 60%.

12. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ составляли соответственно $[SO_2] = 0,04$ моль/л, $[O_2] = 0,06$ моль/л, $[SO_3] = 0,02$ моль/л. Вычислить константу равновесия и исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода.

Х. РАСТВОРЫ. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух или нескольких веществ (компонентов). Причем одно (или несколько) — растворенное вещество — равномерно распределено в виде молекул, атомов или ионов в другом — растворителе.

Растворителем обычно считают вещество, агрегатное состояние которого совпадает с таковым для раствора.

Если агрегатные состояния всех компонентов раствора одинаковые, то растворителем считают то вещество, которого больше. Исключение составляет вода, которая всегда считается растворителем.

Растворение веществ сопровождается выделением теплоты (положительный тепловой эффект) или поглощением теплоты (отрицательный тепловой эффект) и изменением объема. Эти явления, а также и некоторые другие указывают на химическое взаимодействие растворенного вещества и растворителя. Это было установлено Д. И. Менделеевым, создавшим гидратную теорию, согласно которой при образовании растворов происходят не только физические, но и химические процессы.

При растворении частицы растворяемого вещества образуют с молекулами растворителя сравнительно нестойкие, часто имеющие переменный состав соединения, называемые *сольватами*. В том случае, когда растворителем является вода, они называются *гидратами*. Сольваты образуются тем легче и тем более они устойчивы, чем более полярны молекулы растворенного вещества и растворителя. Иногда молекулы воды бывают так прочно соединены с частицами растворенного вещества, что при выделении последнего из раствора в виде кристаллов вода входит в их состав. Кристаллы, содержащие в своем составе воду, называют *кристаллогидратами*, а находящуюся в них воду называют *кристаллизационной*.

При растворении веществ протекают следующие процессы: связь между частицами (молекулами, атомами, ионами) в растворяемом веществе и растворителе разрушается, что связано с поглощением теплоты; одновременно происходит образование сольватов, сопровождающееся выделением теплоты, а затем идет распределение сольватированных частиц растворенного вещества в растворителе, что связано с поглощением теплоты. Общий тепловой эффект растворения будет положительным или отрицательным в зависимости от того, преобладает ли тепловой эффект сольватации частиц или сумма тепловых эффектов диффузии и разрушения связи между частицами.

Зная теплоту растворения безводной соли и ее кристаллогидрата, можно вычислить теплоту гидратации (присоединения молекул воды).

Пример. Теплота растворения хлорида бария BaCl_2 равна 8,80 кДж/моль, а теплота растворения кристаллогидрата хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна — 20,53 кДж/моль. Вычислить теплоту гидратации при переходе BaCl_2 в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Решение. Растворение BaCl_2 можно рассматривать как два последовательных процесса: 1) присоединение двух молекул воды к молекуле BaCl_2 и 2) растворение полученного гидрата $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому тепловой эффект растворения безводной соли Q равен сумме теплот гидратации Q_1 и растворения кристаллогидрата Q_2 :

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Решая это уравнение относительно Q_1 и подставляя вместо Q и Q_2 их числовые значения, найдем, что теплота гидратации:

$$Q_1 = Q - Q_2 = 8,80 - (-20,53) = 29,33 \cdot Q_1 = 29,33 \text{ кДж/моль.}$$

Растворы бывают насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные. *Насыщенными называют такие растворы, в которых нерастворенное вещество (в осадке) находится в равновесии с растворенным.* Количество растворимости твердых веществ выражают в виде коэффициента растворимости — массы вещества в граммах, насыщающего 100 г растворителя (или 1000 мл растворителя) при данной температуре (табл. 4, 5).

Раствор, концентрация которого меньше концентрации насыщенного при той же температуре раствора, называют ненасыщенным.

Раствор называют пересыщенным, если его концентрация больше, чем концентрация насыщенного при той же температуре раствора.

Раствор, содержащий много растворенного вещества, называют концентрированным, а содержащий мало вещества — разбавленным.

Растворимость твердых веществ в жидкостях всегда ограничена и изменяется в очень широких пределах.

С тепловым эффектом связано согласно принципу Ле Шателье увеличение или уменьшение растворимости с повышением температуры. Так как при растворении большинства твердых веществ теплота поглощается, растворимость их увеличивается с повышением температуры.

Зависимость растворимости твердых веществ от температуры изображают графически в виде так называемых кривых растворимости, причем растворимость обычно выражают в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя. При этом по оси абсцисс наносят температуру, а по оси ординат — коэффициент растворимости (рис. 83).

Пользуясь кривыми растворимости, можно определить растворимость вещества при любой температуре, лежащей в пределах

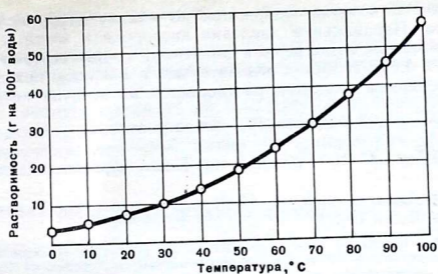


Рис. 83. Кривая растворимости бертолетовой соли.

Анализируя кривые растворимости можно сделать заключение о растворимости вещества при температурах, указанных на графике; можно сравнивать растворимость различных веществ при заданных параметрах.

кривой. Это приходится делать при приготовлении насыщенных растворов, например для очистки веществ перекристаллизацией. Различным изменением растворимости веществ с повышением температуры часто пользуются на практике для отделения солей друг от друга.

Растворимость жидкостей в жидкостях различная. Некоторые смешиваются друг с другом в любых соотношениях, другие практически нерастворимы друг в друге. Большинство же жидкостей имеет ограниченную взаимную растворимость. При повышении температуры растворимость жидкостей в одних случаях увеличивается, а в других уменьшается.

Растворимость газов в жидкостях очень различна. Большая часть газов лучше растворяется в менее полярных растворителях, чем в воде. Растворимость газов в воде уменьшается при нагревании и понижении давления. Для газов, растворимость которых невелика и которые не вступают в химическое взаимодействие с растворителем, существует следующая зависимость: *масса газа, растворяющаяся в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна давлению, под которым находится газ (закон Генри).*

Если над жидкостью находится смесь газов, то каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному давлению.

Растворимость газов часто выражают через коэффициент абсорбции — число объемов газа, приведенных к 0 °C и нормальному атмосферному давлению, растворяющихся в одном литре жидкости при парциальном давлении газа, равном $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Пример. Определить состав воздуха, растворенного в воде при 0 °C и нормальном давлении. Коэффициент абсорбции кислорода 0,049, а азота 0,024 л газа в 1 л воды при 0 °C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Решение. В воздухе содержится по объему 21% кислорода и 78% азота. Парциальные давления кислорода и азота в воздухе (при нормальном атмосферном давлении) соответственно $0,213 \times 10^5$ Па и $0,790 \cdot 10^5$ Па. Следовательно, в 1 л воды при нормальном атмосферном давлении растворяется из воздуха кислорода

$$\frac{0,213 \cdot 10^5 \cdot 0,049}{1,013 \cdot 10^5} = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ л} = 10,3 \text{ мл, а азота}$$

$$\frac{0,790 \cdot 10^5 \cdot 0,024}{1,013 \cdot 10^5} = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ л} = 18,7 \text{ мл. Таким образом, объемные до-}$$

ли растворенных из воздуха кислорода и азота составляют соответственно 35,5 и 64,5%.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Барометр. 3) Термометры (на 150 °С и комнатный). 4) Штатив с кольцом и лапкой. 5) Горелка. 6) Прибор для определения растворимости воздуха в воде по рисунку 84 (штатив с кольцом и лапкой, горелка, колба емкостью 200—250 мл, стеклянная ванна, пробирка с резиновым кольцом, пробка с газоотводной трубкой). 7) Мерные цилиндры емкостью 100 и 250 мл. 8) Бюретка. 9) Эксикатор. 10) Фарфоровая ступка с пестиком. 11) Фарфоровая чашка. 12) Колбы емкостью 100 и 500 мл. 13) Стаканы емкостью 100 мл (2 шт.) и емкостью 250 мл. 14) Воронка делительная. 15) Воронка (2 шт.). 16) Банки или склянки для сливания растворов. 17) Пинцет. 18) Ложка. 19) Штатив с пробирками. 20) Пробирка с пробкой и резиновым кольцом. 21) Стеклянная палочка.

Реактивы и материалы. 1) Иод кристаллический. 2) Гидроксид натрия NaOH. 3) Нитрат аммония NH_4NO_3 . 4) Нитрат калия KNO_3 . 5) Дихромат калия крупнокристаллический $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 6) Нитрат натрия NaNO_3 . 7) Ацетат натрия $\text{CH}_3\text{COONa} \times 2\text{H}_2\text{O}$. 8) Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 9) Сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 10) Хлорид натрия NaCl. 11) Сульфат меди безводный CuSO_4 . 12) Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 13) Бензол C_6H_6 . 14) Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 15) Глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. 16) Эфир $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. 17) Фильтровальная бумага. 18) Вата. 19) Лучинка.

Растворы. Ацетат кальция $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ (насыщ.).

1. ЯВЛЕНИЯ, НАБЛЮДАЕМЫЕ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ВЕЩЕСТВ

а) Изменение температуры

В две пробирки налить (до 1/3) воды и измерить ее температуру. В первую пробирку всыпать 2—3 г нитрата аммония, осторожно перемешать термометром и отметить самую низкую температуру. Во вторую пробирку внести несколько кусочков гидроксида натрия и после перемешивания отметить самую высокую температуру. При растворении какого из веществ теплота выделяется, а какого поглощается? Объяснить происходящие явления.

б) Изменение объема

Налить в пробирку (до 1/3) воды и осторожно добавить равный объем спирта. Положение верхнего уровня жидкости отметить резиновым кольцом. Закрыть пробирку пробкой и хорошо перемешать. После охлаждения отметить уровень раствора. Объяснить происходящее явление.

в) Разрушение кристаллов и образование сольватов

Нагреть в пробирке 2—3 кристалла иода. Отметить цвет образовавшихся паров иода. Какова степень раздробления веществ в парообразном состоянии?

В две пробирки положить по 1—2 кристалла иода. В первую добавить немного бензола, во вторую — спирта и хорошо взболтать содержимое обеих пробирок. Каков цвет полученных растворов? Объяснить наблюдаемые явления.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛИ

Отвесить на теххимических весах 25—27 г мелко истолченного нитрата калия и растворить его при нагревании в колбе с 25 мл воды, взбалтывая содержимое колбы. Затем остудить ее водой до комнатной температуры. Что происходит? Как назвать полученный раствор? Раствор отфильтровать под вакуумом на воронке Бюхнера (рис. 49) от осадка через сухой фильтр и измерить его температуру.

Взвесить сухую фарфоровую чашку, влить в нее около 10 мл раствора и снова взвесить. Осторожно нагревать на асбестовой сетке чашку с раствором, накрыв последнюю взвешенной воронкой (зачем?).

Нагревание продолжать до тех пор, пока вся вода не выпарится, а воронка не станет сухой. После этого охладить чашку и воронку и взвесить. Как проверить, что вся вода испарилась?

Обработка результатов

Вычислить, исходя из данных опыта: а) массу раствора, взятого для выпаривания; б) массу соли, содержащейся в растворе; в) массу воды, содержащейся в растворе; г) растворимость (в г/100 г воды и в г/1000 мл воды) нитрата калия при отмеченной температуре.

По данным таблицы 5 построить кривую растворимости KNO_3 , определить по кривой его растворимость при температуре опыта и сравнить ее с величиной, полученной в опыте.

3. ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Налить в пробирку воды, всыпать в нее небольшое количество нитрата натрия, истолченного в порошок, и взбалтывать до полного растворения соли. Добавлять нитрат натрия и взбалтывать до тех пор, пока на дне пробирки не останется немного соли, не растворяющейся при взбалтывании. Нагреть пробирку до растворения соли и продолжать добавлять $NaNO_3$ в горячий раствор до получения насыщенного раствора. Что указывает на образование такого раствора? Нагреть раствор до кипения и затем дать ему охладиться до комнатной температуры. Отметить, какое количество кристаллов выделится. Сформулировать вывод о растворимости $NaNO_3$ в холодной и горячей воде.

4. ПЕРЕСЫЩЕННЫЕ РАСТВОРЫ

В пробирку насыпать 5 г ацетата натрия, прибавить 3 мл воды и нагревать до растворения соли. Затем, закрыв отверстие пробирки ватой, поставить пробирку в стакан с холодной водой. Когда раствор охладится, вынуть вату и бросить в пробирку кристаллик ацетата натрия. Что наблюдается? Обратит внимание на разогревание раствора. Объяснить наблюдаемые явления. Объяснить происходящие изменения.



5. КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ

а) Свойства кристаллогидратов

Всыпать в пробирку несколько кристаллов медного купороса. Закрепить пробирку в штативе так, чтобы дно ее было немного выше отверстия (зачем?), и нагревать пробирку. Наблюдать за изменением цвета кристаллов. Когда все взятое вещество изменит свой цвет, нагревание прекратить. Написать уравнение реакции.

После охлаждения пробирки влить в нее 2—3 капли воды. Обратит внимание на разогревание соли и изменение ее цвета. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции.

б) Определение кристаллизационной воды

Взвесить фарфоровый тигель (рис. 28) с точностью до 0,01 г. Затем отвесить в нем около 1 г с той же точностью мелко измельченного медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Поместить тигель на кольцо штатива и осторожно нагревать на огне до тех пор, пока вся соль не станет белой. После охлаждения тигля в эксикаторе снова взвесить его. Для того чтобы убедиться в полном обезвоживании соли, прокаливание и взвешивание повторить.

Обработка результатов

1. Вычислить, исходя из данных опыта: а) массу взятой соли; б) массу соли после прокаливании; в) массу кристаллизационной воды; г) массу воды, приходящуюся на 1 моль CuSO_4 ; д) число молей кристаллизационной воды, приходящееся на 1 моль CuSO_4 .

2. Написать формулу медного купороса.

6. РАСТВОРИМОСТЬ ВОЗДУХА В ВОДЕ

Собрать прибор по рисунку 84. К колбе емкостью 200—250 мл подобрать пробку с газоотводной трубкой, которая не должна выступать за нижний уровень пробки, и испытать прибор на герметичность. Налить в колбу до нижнего уровня пробки воды и изменить ее объем, вылив воду в мерный цилиндр. Другую колбу (емкостью около 0,5 л) наполнить на 1/2 дистиллированной водой и хорошо взболтать (зачем?). Измерить и записать температуру воды и показание барометра.

Затем колбу и газоотводную трубку наполнить приготовленной водой. Нагреть воду в колбе и потом кипятить несколько минут. Выделяющийся воздух собирать в заполненную водой, как указа-

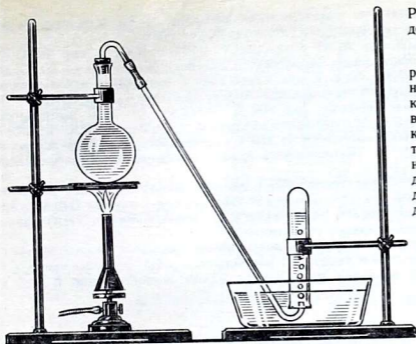


Рис. 84. Прибор для определения растворимости воздуха в воде.

Перед опытом проверить прибор на герметичность. Для этого закрыть колбу пробкой с газоотводной трубкой и нагреть колбу в руках, предварительно опустив газоотводную трубку в сосуд с водой. Пробулькивание в воде пузырьков воздуха свидетельствует о том, что прибор «держит».

но на рисунке, пробирку, на которую надето узкое резиновое кольцо. Когда весь растворенный воздух выделится, вынуть газоотводную трубку из воды и прекратить нагревание.

После охлаждения воду в ванне и пробирке привести к одному уровню (путем погружения пробирки в ванну), который отметить резиновым кольцом. Измерить объем выделившегося воздуха, наливая воду из бюретки в пробирку до уровня кольца, и записать полученную величину.

Обработка результатов

1. Вычислить парциальное давление воздуха, собранного над водой; давление водяного пара при температуре опыта найти в таблице 1.

2. Привести объем воздуха, растворенного в воде, к нормальным условиям.

3. Вычислить объем (приведенный к нормальным условиям) сухого воздуха, растворенного в 100 мл воды при условиях опыта.

4. Сравнить полученный результат с величиной, приведенной в таблице 2, и объяснить причины расхождения.

Упражнения и задачи

① Привести факты, которые указывают на то, что в водных растворах существуют химические соединения растворенного вещества с водой, и факты, которые объясняют растворы с механическими смесями.

② Как можно приготовить пересыщенный раствор? Указать вещества, из которых можно приготовить пересыщенные растворы.

③ По данным таблицы 5 начертить кривую растворимости сульфата натрия. Объяснить, почему на ней имеется точка перегиба.

4. Сколько граммов KNO_3 потребуется для приготовления 40 г насыщенного при $75^\circ C$ раствора? (Использовать график растворимости, построенный по данным таблицы 5.)

5¹. Определить коэффициент растворимости KCl при 25 °С, если для насыщения 25 г воды при этой температуре необходимо 8,75 г соли.

6. Растворимость соли при 90 °С равна 204,9 г/100 г H₂O, а при 10 °С — 21,2 г/100 г H₂O. При охлаждении насыщенного раствора этой соли от 90 °С до 10 °С выпало в осадок 367,4 г соли. Какая масса соли и воды была использована для приготовления насыщенного раствора при 90 °С?

7. При охлаждении насыщенного при 100 °С раствора до 10 °С выделилось 40 г NaNO₃. Сколько соли и воды было взято для перекристаллизации (см. табл. 5)?

8. Сколько граммов NaCl выделится из 250 г насыщенного при 90 °С раствора при охлаждении его до 10 °С? (Использовать график растворимости, построенный по данным таблицы 5.)

9. В 1 л воды при 18 °С растворено 450 г Na₂SO₄. Какой получился раствор: ненасыщенный, насыщенный или пересыщенный? (Использовать данные таблицы 5.)

10. Теплота растворения MgSO₄ равна 84,98 кДж/моль, а MgSO₄·7H₂O равна 15,92 кДж/моль. Чему равна теплота гидратации?

11. Газы, полученные при разложении воды, имеют давление, равное 99 кПа. Сколько миллилитров водорода и кислорода растворилось в 200 мл воды при 0 °С? Коэффициенты абсорбции водорода и кислорода равны соответственно 0,0217 и 0,0489.

XI. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Для количественного выражения состава раствора в химии чаще всего применяют следующие физические величины: *массовую w (%) и молярную долю N вещества в растворе, молярную концентрацию c , нормальную концентрацию c_n , титр T и моляльность $c_{м.л}$ раствора*. Состав раствора можно также выразить через его плотность ρ .

А. Массовая доля вещества в растворе w (%) показывает, сколько процентов масса растворенного вещества составляет от массы раствора:

$$w (\%) = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100,$$

где m_1 — масса растворенного вещества,
 m_2 — масса раствора.

Раствор в соответствии с величиной его w (%) называется 1-, 10-, 20-процентным и т. д.

Например: в 300 г раствора содержится 60 г растворенного вещества, следовательно, $w = \frac{60}{300} \cdot 100 = 20\%$, т. е. раствор 20%-ный.

Б. Молярная доля N — отношение количества растворенного вещества n_1 или растворителя n_2 к сумме количеств всех веществ, составляющих раствор. Если одно вещество растворено в другом, то молярная доля растворенного вещества

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$

¹ Здесь и в следующих задачах коэффициент растворимости твердых веществ дан в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя, образующих насыщенный раствор при данной температуре.

а молярная доля растворителя

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}^1$$

Пример. Найти молярную долю сульфата натрия в 15%-ном его растворе.

Решение. В каждом 100 г раствора содержится 15 г Na_2SO_4 и 85 г H_2O .

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142 \text{ г/моль}; M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$$

$$n_1(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{15}{142} = 0,105; n_1(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,105 \text{ моль}$$

$$n_2(\text{H}_2\text{O}) = \frac{85}{18} = 4,722; n_2(\text{H}_2\text{O}) = 4,722 \text{ моль}$$

$$N(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0,105}{0,105 + 4,722} = 0,021$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{4,722}{0,105 + 4,722} = 0,98$$

В. Выражение состава раствора через его плотность ρ основано на том, что с изменением содержания растворенного вещества в данной массе или объеме раствора плотность также изменяется.

Для быстрого, но приближенного определения плотности жидкости служит *ареометр* (рис. 85). Он представляет собой поплавков с дробью или ртутью и узким отростком — трубкой, в которой находится шкала с делениями. Ареометр погружается в различные жидкостях на различную глубину. При этом он вытесняет объемы этих жидкостей одной и той же массы, равной массе ареометра, а следовательно, обратно пропорциональные их плотности.

То деление шкалы, до которого ареометр погружается в жидкость, показывает плотность этой жидкости. В зависимости от заданной точности применяют или один ареометр с большими интервалами на шкале, или набор нескольких ареометров с мелкими делениями.

Ареометры, применяемые для определения плотности жидкостей тяжелее воды, имеют нуль вверху шкалы, а для жидкостей легче воды — внизу шкалы.

От плотности раствора можно перейти к его составу, пользуясь специальными таблицами (см. табл. 6, 7). Если в таблицах нет величины, точно отвечающей сделанному отсчету на шкале ареометра, а есть близкие величины (немного больше или немного меньше), то ω (%) вычисляют методом интерполяции (определение промежуточной величины по двум известным крайним).

Предположим, что для раствора серной кислоты эксперимен-

¹ Можно молярную долю выражать не только в долях, но и в %. В этом случае

$$N_1(\%) = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \cdot 100\%.$$

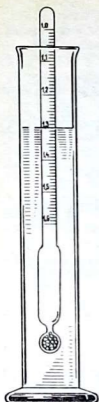


Рис. 85. Определение плотности жидкости ареометром. Для определения плотности раствора пользуются ареометром. Раствор наливают в высокий цилиндр и опускают ареометр так, чтобы он не касался стенок сосуда. Отметим то деление шкалы, которое совпадает с уровнем жидкости в цилиндре, производя отсчет по шкале сверху вниз.

тально определена плотность $1,200 \text{ г/см}^3$. По таблице 6 находим, что плотности $1,174$ и $1,205 \text{ г/см}^3$ соответствуют 24% -ному и 28% -ному растворам. Считаем, что в этих интервалах $w (\%)$ изменяется прямо пропорционально изменению плотности раствора. Увеличение плотности на $(1,205 - 1,174) = 0,031 \text{ г/см}^3$ соответствует изменению $w (\%)$ на $(28 - 24) = 04\%$. Разница между плотностью данного раствора и меньшей табличной величиной составляет $1,200 - 1,174 = 0,026 \text{ г/см}^3$. На основании пропорции

$$\frac{0,031}{0,026} = \frac{4}{x} \text{ находим } x = 3,35\%.$$

Таким образом, $w (\%)$ заданного раствора составляет $24\% + 3,35\% = 27,35\%$.

Плотность не всегда изменяется прямо пропорционально изменению состава раствора. Поэтому приведенный расчет дает результат лишь приблизительно, но для практических целей достаточно точный.

Г. Приготовление раствора с заданной массовой долей из твердого вещества и воды.

Для приготовления определенной массы раствора с заданной массовой долей рассчитывают массу растворяемого вещества и воды. Затем берут навеску растворяемого вещества, отмеривают мерным цилиндром воду, помещают их в стакан и перемешивают стеклянной палочкой до полной однородности жидкости.

Пример. Требуется приготовить 200 г 15% -ного раствора карбоната натрия.

Решение.

$$m (\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{w \cdot m_{\text{р-ра}}}{100} = \frac{15 \cdot 200}{100} = 30; m (\text{Na}_2\text{CO}_3) = 30 \text{ г}$$

$$m (\text{H}_2\text{O}) = 200 - 30 = 170; m (\text{H}_2\text{O}) = 170 \text{ г}$$

$$V (\text{H}_2\text{O}) = \frac{170}{1} = 170; V (\text{H}_2\text{O}) = 170 \text{ см}^3$$

Если растворяемое вещество берут в виде кристаллогидрата, то вначале рассчитывают массу безводной соли, а затем пересчитывают ее на массу кристаллогидрата.

Пример. Требуется приготовить 40 г 10% -ного раствора сульфата натрия из глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и воды.

Решение. Находим массу Na_2SO_4 в 40 г раствора:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{10 \cdot 40}{100} = 4; m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ г}$$

Далее по формуле находим, в какой массе $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержится 4 г Na_2SO_4 . Молярные массы Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны 142 и 322 г/моль. Отсюда

$$\frac{142}{4} = \frac{322}{x}; x = 9,07 \text{ г}$$

Следовательно, 9,07 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ растворяют в $(40 - 9,07) = 30,93$ г воды (или $\sim 31 \text{ см}^3$).

Д. Приготовление раствора с заданной массовой долей из более концентрированного раствора и воды.

Пример. Сколько миллилитров 68%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$) и воды потребуется для приготовления 40 г 12%-ного раствора?

Решение. Находим массу HNO_3 , необходимую для приготовления 40 г 12%-ного раствора:

$$x_1 = 40 \cdot 0,12 = 4,8 \text{ (г)}$$

Далее находим массу 68%-ного раствора, в котором содержится 4,8 г HNO_3 :

$$x_2 = 4,8 : 0,68 = 7,06 \text{ (г) } 68\% \text{-ного раствора}$$

Затем находим массу воды, которой необходимо разбавить исходный раствор:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 40 \text{ г} - 7,06 \text{ г} = 32,94 \text{ г}$$

Растворы и вода обычно не взвешиваются, а отмериваются. Поэтому от массы концентрированного раствора и воды переходят к их объемам, используя табличные данные о плотности растворов. Плотность 68%-ного раствора, найденная по таблице, составляет $1,41 \text{ г/см}^3$. Плотность воды равна 1 г/см^3 . Объем 68%-ного раствора HNO_3

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,06}{1,41} = 5; V = 5 \text{ мл;}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{32,94}{1} = 32,94; V(\text{H}_2\text{O}) = 32,94 \text{ мл}$$

Мерным цилиндром отмеривается вода и раствор. Затем в стакан вливается вода и к ней при перемешивании добавляется концентрированный раствор.

Пример. Сколько воды надо прибавить к 100 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,437 \text{ г/см}^3$) для получения 15%-ного раствора?

Решение. Масса 100 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия равна $100 \cdot 1,437 = 143,7$ (г). Находим массу NaOH в этом растворе:

$$x_1 = 143,7 \cdot 0,4 = 57,48; x_1 = 57,48 \text{ г}$$

Определяем массу 15%-ного раствора, содержащую 57,48 г NaOH :

$$x_2 = 57,48 : 0,15 = 383,2; x_2 = 383,2 \text{ г}$$

Следовательно, воды нужно добавить $(383,2 - 143,7 = 239,5) \sim 240$ г, или 240 мл.

Задачи на приготовление раствора с заданной массовой долей из более концентрированного раствора и воды или из двух растворов с известной массовой долей можно решить, пользуясь правилом смешения. Особенно просто решение, если нужно найти только соотношение, в котором смешивают раствор и воду или два раствора.

Пользование схемой, по которой ведется расчет, станет ясным из решения задач. Но для того чтобы понятна была суть этого приема, приведем алгебраический способ решения.

Пример. Из 50%-ного раствора и 20%-ного приготовить 30%-ный.

Решение. В 100 г первого раствора содержится избыток растворенного вещества по сравнению с требуемым: $50 \text{ г} - 30 \text{ г} = 20 \text{ г}$.

В 100 г второго раствора недостает $30 \text{ г} - 20 \text{ г} = 10 \text{ г}$ по сравнению с требуемым.

Пусть для приготовления раствора с заданной $w(\%)$ первого раствора требуется x г, а второго y г. В x г первого раствора содержится избыток растворенного вещества, равный $20x:100$, а в y г второго раствора недостает $10y:100$ растворенного вещества.

Для получения нового раствора избыток растворенного вещества первого раствора должен точно компенсировать недостаток растворенного вещества второго раствора. Следовательно,

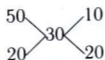
$$\frac{20x}{100} = \frac{10y}{100}, \text{ или } 2x = y,$$

откуда

$$x:y = 1:2$$

Решение этой задачи с использованием схемы производят следующим образом.

Массовые доли исходных растворов записывают в первом столбце 50 и 20, во втором столбце записывают заданную $w(\%)$ 30. Разность между исходными $w(\%)$ и заданной записывают в третьем столбце в направлении пересекающихся диагоналей (см. стрелки на схеме). Полученные величины 10 и 20 указывают, в каком соотношении по массе должны быть смешаны растворы:



Следовательно, на 10 частей 50%-ного раствора надо взять 20 частей 20%-ного раствора, т. е. смешать их в отношении масс 1:2.

Пример. Сколько миллилитров 37,23%-ного раствора соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) и воды потребуется для приготовления 50 мл 10%-ного раствора?

Решение. Пользуясь выше рассмотренной схемой, находим, в каком отношении масс должны быть смешаны раствор и вода. В первом столбце для воды записываем нуль:

$$\begin{array}{c} 37,23 \\ \diagdown \quad \diagup \\ 10 \\ \diagup \quad \diagdown \\ 0 \quad 27,23 \end{array}$$

Следовательно, массы раствора кислоты и воды должны быть взяты в отношении 10:27,23.

Используя данные таблицы 6, при помощи метода интерполяции находим плотность 10%-ного раствора HCl. Она равна 1,049 г/см³.

Масса приготовляемого раствора равна $500 \cdot 1,049 = 524,5$ (г). Она должна быть распределена между концентрированным раствором и водой пропорционально найденным частям. Всего частей $10 + 27,23 = 37,23$. Масса концентрированного раствора HCl, необходимого для приготовления 10%-ного раствора, равна

$$m = \frac{524,5}{37,23} \cdot 10 = 140,9; \quad m = 140,9 \text{ г,}$$

а объем этого раствора

$$V = \frac{140,9}{1,9} = 118,4; \quad V = 118,4 \text{ мл}$$

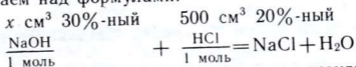
Масса воды равна

$$m = \frac{524,5}{37,23} \cdot 27,23 = 383,6; \quad V = 383,6 \text{ мл}$$

Е. Применение растворов с заданной массовой долей при проведении химических реакций.

Пример. Какой объем 30%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,33$ г/см³) необходимо добавить к 500 см³ 20%-ного раствора HCl ($\rho = 1,1$ г/см³) для полной нейтрализации последнего?

Решение. Расчет производится по уравнению реакции. Данные задачи записываем над формулами:



Если участвующие в реакции или полученные в результате ее вещества даны по условию в виде растворов с определенной ω , то по уравнению реакции прежде всего надо рассчитать массу самого исходного (полученного) вещества, а затем рассчитать массу раствора, используя ρ , объем заданного раствора.

Так как состав растворов дан в виде массовой доли, необходимо от объема раствора перейти к его массе. Если в условии задачи не приводятся величины плотности растворов, их находят по таблице 6.

Масса 500 см³ 20%-ного раствора HCl

$$m_1 = 500 \cdot 1,1 = 550; \quad m_1 = 550 \text{ г}$$

Масса HCl в этом растворе

$$m_2 = 550 \cdot 0,2 = 110; \quad m_2 = 110 \text{ г}$$

Далее по уравнению реакции находим массу NaOH (m_3), необходимую для нейтрализации 110 г HCl:

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{NaOH}) = 1 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaOH}) = 40 \text{ г}$$

$$M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{HCl}) = 1 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г}$$

$$\frac{110}{36,5} = \frac{x}{40} \quad x = 120,6 \text{ г}$$

$$m_3 = 120,6 \text{ г}$$

Масса 30%-ного раствора NaOH

$$m_4 = \frac{120,6 \cdot 30}{100} = 36,2; \quad m_4 = 36,2 \text{ г}$$

Объем 30%-ного раствора NaOH

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{36,2}{1,33} = 27,2; \quad V = 27,2 \text{ см}^3$$

Ж. Моляльность раствора ($c_{\text{Мл}}$) выражают числом молей растворенного вещества, приходящихся на 1000 г растворителя, т. е. количеством вещества n на 1000 г растворителя:

$$c_{\text{Мл}} = \frac{n}{m_1} \cdot 1000, \text{ или } c_{\text{Мл}} = \frac{n}{m_2 - m_3} \cdot 1000, \text{ или } c_{\text{Мл}} = \frac{m_3}{M(m_2 - m_3)} \cdot 1000,$$

где m_1 — масса растворителя, г;

m_2 — масса раствора, г;

m_3 — масса растворенного вещества, г;

n — количество вещества растворенного, моль;

M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Растворы, для которых $c_{\text{Мл}} = 1; 2; 0,1; 0,01$ моль/1000 г называются соответственно одно-, двух-, деци- и сантимольальными.

Пример. Определить $c_{\text{Мл}}$ водного раствора, в 200 г которого содержится 50,5 г KNO_3 .

Решение. $M(\text{KNO}_3) = 101 \text{ г/моль}$. Следовательно,

$$c_{\text{Мл}} = \frac{50,5}{101 \cdot (200 - 50,5)} \cdot 1000 = 3,3;$$

$$c_{\text{Мл}} = 3,3 \text{ моль в } 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

3. Приготовление раствора заданной моляльности.

Для приготовления раствора заданной $c_{\text{Мл}}$ рассчитывают навески растворяемого вещества и растворителя. Отвешенное вещество и отмеренную воду смешивают до полной прозрачности жидкости.

Пример. Приготовить 300 г 0,2 Мл раствора цинкового купороса.

Решение. Молярная масса цинкового купороса $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ равна 287,6 г/моль. Для приготовления 0,2 Мл раствора потребуется $(287,6 \cdot 0,2) = 57,52$ г цинкового купороса на 1000 г воды. Масса раствора тогда равна $(1000 + 57,52) = 1057,52$. Массу $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для приготовления 300 г 0,2 Мл раствора находим из пропорции:

$$m = \frac{1057,52}{300} = \frac{57,52}{x} = \frac{57,52 \cdot 300}{1057,52} = 16,31; \quad m = 16,31 \text{ г}$$

Масса воды, в которой нужно растворить эту навеску, равна (300—16,31)~284 г. Объем воды 284 мл.

И. Молярную концентрацию c_M выражают числом молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называют одномолярным или молярным и обозначают 1 М. Если в 1 л раствора содержится 0,1 моль растворенного вещества, то его называют децимолярным и обозначают 0,1 М и т. д.

$$c_M = \frac{n}{V},$$

где n — количество растворенного вещества, моль, или

$$c_M = \frac{m}{M \cdot V},$$

где m — его масса, г; M — его молярная масса, г/моль; V — объем раствора, л.

Пример. Определить молярную концентрацию раствора, в 250 мл которого содержится 2,5 г гидроксида натрия.

Решение. $M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль

$$c_M = \frac{2,5}{40 \cdot 0,25} = 0,25; \quad c_M = 0,25 \text{ моль/л}$$

К. Приготовление раствора заданной молярной концентрации.

Для приготовления определенного объема раствора заданной молярной концентрации рассчитывают только массу растворяемого вещества и отвешивают ее на весах. Затем это вещество помещают в мерную колбу (рис. 35) соответствующего объема,вливают в нее небольшой объем воды, в которой при взбалтывании растворяют взятую навеску. После этого в колбу доливают воду до метки, закрывают пробкой и раствор перемешивают, наклоняя горло колбы в разные стороны.

Пример. Приготовить 500 мл 0,1 М раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Решение. Молярная масса $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна 294 г/моль. Рассчитаем по формуле массу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; необходимую для приготовления 500 мл 0,1 М раствора.

$$c_M = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ отсюда } m = c_M \cdot M \cdot V \\ m = 0,1 \cdot 294 \cdot 0,5 = 14,7; \quad m = 14,7 \text{ г}$$

Навеску 14,7 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ поместить в мерную колбу емкостью 500 мл, растворить соль в небольшом количестве воды, затем наполнить колбу водой до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать раствор.

Пример. Приготовить 200 мл 0,5 М раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Решение: $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 250$ г/моль. Рассчитаем массу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления заданного раствора:

$$m = C_M \cdot M \cdot V = 0,5 \cdot 250 \cdot 0,2 = 0,25; m = 0,25 \text{ г}$$

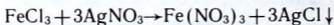
Навеску 0,25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ поместить в мерную колбу емкостью 200 мл, растворить в небольшом количестве воды, затем наполнить колбу водой до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать.

Л. Применение растворов определенной молярной концентрации при проведении химических реакций.

Растворами определенной молярной концентрации удобно пользоваться, потому что при одинаковой концентрации равные объемы растворов содержат одно и то же число молекул растворенного вещества. Следовательно, очень просто рассчитать, какие объемы растворов необходимо смешать при проведении указанной реакции, чтобы ни одно из веществ не осталось в избытке.

Пример. Какой объем 1 М раствора нитрата серебра AgNO_3 нужно добавить к 100 мл 1 М раствора хлорида железа (III) FeCl_3 , чтобы осадить все хлорид-ионы в виде хлорида серебра?

Решение. Из уравнения реакции



следует, что на 1 моль FeCl_3 требуется 3 моль AgNO_3 . Так как исходные растворы равномолярные, то в одинаковых объемах их содержится равное число молей, поэтому к 100 мл раствора FeCl_3 нужно добавить 300 мл раствора AgNO_3 .

Пример. Какой объем 2 М раствора NaOH потребуется для осаждения в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ всех ионов меди, находящихся в 20 мл 0,5 М раствора сульфата меди (II)?

Решение. Из уравнения реакции



следует, что на 1 моль CuSO_4 требуется 2 моль NaOH . Значит, на 20 мл 0,5 М раствора CuSO_4 нужно взять 40 мл раствора NaOH такой же молярной концентрации. 2 М раствора NaOH пойдет во столько раз меньше, во сколько раз его молярная концентрация больше концентрации раствора CuSO_4 :

$$\frac{40}{x} = \frac{2}{0,5},$$

откуда

$$x = \frac{40 \cdot 0,5}{2} = 10; x = 10 \text{ (мл) } 2 \text{ М раствора}$$

М. Нормальную концентрацию раствора (C_N) выражают числом эквивалентов (или эквивалентных масс растворенного вещества), содержащихся в 1 л раствора.

Раствор, в 1 л которого содержится одна эквивалентная масса растворенного вещества, называют однонормальным или нормальным и обозначают 1 н. Растворы, в 1 л которых содержится 0,1; 0,01 и 0,001 эквивалентных масс, называют соответственно децинормальным (0,1 н.), санинормальным (0,01 н.) и миллинормальным (0,001 н.).

$$C_{\text{н.}} = \frac{m}{m_{\text{Э}} \cdot V}, \text{ или } C_{\text{н.}} = \frac{m}{M \cdot \text{Э} \cdot V},$$

где m — масса растворенного вещества, г;
 $m_{\text{Э}}$ — его эквивалентная масса, г;
 M — его молярная масса, г/моль;
 Э — его эквивалент, моль;
 V — объем раствора, л.

Сравнение формул для определения молярной и нормальной концентраций

$$C_{\text{м.}} = \frac{m}{M \cdot V} \text{ и } C_{\text{н.}} = \frac{m}{M \cdot \text{Э} \cdot V}$$

показывает, что в случае, когда эквивалент растворенного вещества $\text{Э} = 1$ моль, молярная и нормальная концентрации раствора имеют одну и ту же величину. Это относится, например, к растворам одноосновных кислот (HCl , HNO_3 и т. д.), однокислотных оснований (NaOH , KOH и т. д.), солей, катион и анион которых однозарядные (KCl , NaNO_3 и т. д.). Следовательно, если мы имеем для таких веществ, например, 1 М, 0,1 М и 0,5 М растворы, то можно сказать, что нормальные концентрации этих растворов соответственно 1 н., 0,1 н. и 0,5 н.

Если же эквивалент растворенного вещества не равен 1 моль, то молярная концентрация его раствора во столько раз меньше нормальной, во сколько раз эквивалент этого вещества меньше 1 моль. Например, одномолярный раствор H_2SO_4 ($\text{Э} = 1/2$ моль) является дунормальным, а 0,5 М раствор AlCl_3 ($\text{Э} = 1/3$ моль) является 1,5 н.; 2 н. раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ($\text{Э} = 1/2$ моль) является одномолярным.

Нормальную концентрацию раствора рассчитывают аналогично молярной.

Пример. Определить нормальную концентрацию раствора, содержащего в 200 мл 1,96 г серной кислоты.

Решение. $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$ г/моль; $\text{Э}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$ моль.

$$m_{\text{Э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 1/2 = 49; m_{\text{Э}} = 49 \text{ г}$$

$$c_{\text{н.}} = \frac{1,96}{49 \cdot 0,2} = 0,2$$

Н. Приготовление растворов заданной нормальной концентрации.

Готовят растворы заданной нормальной концентрации аналогично молярным с той лишь разницей, что при определении массы растворяемого вещества нужно брать для расчетов не молярную массу, а эквивалентную.

Пример. Приготовить 250 мл 0,1 н. раствора K_2SO_4 . $M(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174$ г/моль, $\text{Э}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1/2$ моль, $m_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174 \cdot 1/2 = 87$ г.

Рассчитаем по формуле массу K_2SO_4 , необходимую для приготовления 250 мл 0,1 н. раствора:

$$C_{\text{н.}} = \frac{m}{m_{\text{Э}} \cdot V}; m = C_{\text{н.}} \cdot m_{\text{Э}} \cdot V = 0,1 \cdot 87 \cdot 0,25 = 2,175; m = 2,175 \text{ г}$$

Навеску 2,175 г K_2SO_4 поместить в мерную колбу (рис. 35) емкостью 250 мл, растворить в небольшом количестве воды, затем наполнить колбу водой до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать.

О. Применение растворов определенной нормальной концентрации при проведении химических реакций имеет то преимущество, что в одинаковых объемах растворов одной и той же нормальной концентрации содержатся эквивалентные количества веществ, которые реагируют между собой без остатка. Поэтому, например, для нейтрализации 20 мл 1 н. раствора любой кислоты нужно затратить 20 мл 1 н. раствора любой щелочи.

Если концентрации не равны, то объемы растворов веществ, вступающих в реакцию, обратно пропорциональны их нормальной концентрации, т. е.

$$V_1 : V_2 = c_{H_2} : c_{H_1}, \text{ или } c_{H_1} \cdot V_1 = c_{H_2} \cdot V_2, \quad (1)$$

где V_1 и c_{H_1} — объем и нормальная концентрация первого раствора, V_2 и c_{H_2} — объем и нормальная концентрация второго раствора.

Пример. Какой объем 0,1 н. раствора NaOH потребуется для нейтрализации 20 мл 0,15 н. раствора H_2SO_4 ?

Решение. На 20 мл 0,15 н. раствора H_2SO_4 израсходовалось бы 20 мл раствора NaOH той же нормальной концентрации, а объем 0,1 н. раствора NaOH находим из пропорции:

$$\frac{20}{x} = \frac{0,1}{0,15}; \quad x = \frac{20 \cdot 0,15}{0,1} = 30 \text{ (мл)}$$

При решении задачи можно использовать формулу (1).

П. На практике часто осуществляют переход от одного количественного выражения состава раствора к другому.

Так как массовая доля и моляльность растворов относятся к определенной массе раствора и растворителя, а молярная и нормальная концентрации к объему раствора, то для перехода от одного количественного выражения состава к другому нужно использовать плотность растворов.

Пример. Имеется 20%-ный раствор H_2SO_4 с плотностью 1,14 г/см³. Определить c_M , c_N , $c_{Mл}$ этого раствора.

Решение. Для определения c_M и c_N нужно знать массу 1 л раствора.

$m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,14 \text{ г/мл} = 1140$; $m_{p-ра} = 1140 \text{ г}$
 $m(H_2SO_4) \text{ 1 л 20\%-ного раствора} = 1140 \cdot 0,2 = 228$; $m(H_2SO_4) = 228 \text{ г}$

Далее для определения c_M надо найти количество вещества H_2SO_4 в 228 г, а для определения c_N — число эквивалентных масс.

$M(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль}$; $m_{\text{Э}}(H_2SO_4) = 98 \cdot 1/2 = 49$; $m_{\text{Э}} = 49 \text{ г}$

Таким образом,

$$c_M = \frac{227}{98} = 2,33, \quad c_N = \frac{228}{49} = 4,66$$

или $c_N = c_M \cdot 2 = 2,33 \cdot 2 = 4,66$.

Для определения $c_{Mл}$ раствора надо определить массу, а затем

количество растворенного вещества в 1000 г растворителя. По определению в каждом 100 г 20%-ного раствора содержится 20 г H_2SO_4 и 80 г H_2O . Следовательно, 80 г H_2O содержат 20 г H_2SO_4 , 1000 г H_2O содержат x г H_2SO_4 .

$$x = \frac{1000 \cdot 20}{80} = 250; \quad x = 250 \text{ г}$$

Далее определим, какому количеству вещества соответствуют 250 г H_2SO_4 :

$$c_{\text{Мл}} = \frac{250}{98} = 2,55$$

Р. Можно производить пересчет одного количественного выражения состава раствора в другое, пользуясь формулами связи этих физических величин между собой.

Как связаны ω (%) с $c_{\text{м}}$, $c_{\text{н}}$ и $c_{\text{Мл}}$?

$$c_{\text{м}} = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M};$$

$$c_{\text{н}} = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{m_{\text{Э}}};$$

$$c_{\text{Мл}} = \frac{1000 \cdot \omega}{M(100 - \omega)},$$

80 - 202
1000 - x2

где ρ — плотность раствора, г/см³;

ω — массовая доля вещества в растворе, %;

M — молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_{\text{Э}}$ — эквивалентная масса растворенного вещества, г.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Микрокалькулятор. 3) Ареометр для жидкостей тяжелее воды. 4) Термометр на 100 °С. 5) Фарфоровая ступка с пестиком. 6) Мерная колба емкостью 250 мл. 7) Мерные цилиндры емкостью 50 и 250 мл. 8) Цилиндр высокий, узкий. 9) Стаканы емкостью 100 мл (2 шт.) и 300 мл (1 шт.). 10) Воронка. 11) Слянки или банки для сливания растворов. 12) Стеклянная палочка. 13) Ложки (2 шт.).

Реактивы. 1) Хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. 2) Карбонат натрия кристаллический $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см³). 2) Соляная кислота HCl ($\rho = 1,19$ г/см³). 3) Гидроксид натрия $NaOH$ (40%-ный). 4) Хлорид натрия $NaCl$ (20%-ный и 5%-ный).

1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ С ЗАДАННОЙ МАССОВОЙ ДОЛЕЙ ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

а) Из твердого вещества и воды

Приготовить 200 г 5%-ного раствора карбоната натрия из кристаллической соды $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и воды.

Вычислить, какая масса $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ требуется для приготовления 200 г 5%-ного раствора в расчете на безводную соль Na_2CO_3 .

Отвесить эту массу измельченной соды в предварительно взвешенном стаканчике на весах с точностью до 0,01 г.

Рассчитать, какой объем воды необходим для растворения взятой соли. Отмерить мерным цилиндром (рис. 36) этот объем воды.

В воду в стакан и растворить в ней отвешенную соль.

Измерить температуру приготовленного раствора и, если она не равна температуре, которая указана в таблице 7, довести ее до указанной величины, нагревая или охлаждая раствор.

Вылить раствор в сухой (или ополоснутый этим раствором) высокий узкий цилиндр и определить с помощью ареометра его плотность (рис. 85). Ареометр промыть водой, вытереть досуха и сдать лаборанту. Раствор вылить в приготовленную склянку.

По найденной плотности, пользуясь таблицей 7, определить ω (%) Na_2CO_3 в растворе. Если в таблице нет этой величины плотности, а есть немного меньшая или большая, то использовать метод интерполяции. Сравнить полученную величину с заданной.

Рассчитать молярную и нормальную концентрации приготовленного раствора.

б) Из концентрированного раствора и воды

1. Приготовить 250 г 10%-ного раствора кислоты из имеющегося в лаборатории раствора.

Определить ареометром плотность раствора серной (или соляной) кислоты, имеющейся в лаборатории.

Найти в таблице 6 ω (%) раствора кислоты, отвечающую найденной плотности.

Рассчитать, какую массу этого раствора кислоты нужно взять для приготовления 250 г 10%-ного раствора, и затем пересчитать полученную величину навески на объем.

Рассчитать нужный объем воды, отмерить его мерным цилиндром и влить в стакан.

Отмерить мерным цилиндром рассчитанный объем раствора кислоты, влить его в воду (в случае серной кислоты выливать тонкой струей при перемешивании) и тщательно перемешать раствор.

Охладив его до температуры, указанной в таблице 6, перелить в сухой высокий цилиндр и определить плотность ареометром.

Слить полученный раствор кислоты в приготовленную склянку. Пользуясь таблицей 6, определить ω (%) полученного раствора и проверить таким образом точность выполнения опыта.

Вычислить молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

2. Приготовить 200 мл раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$) из концентрированного раствора и воды.

Определить ареометром плотность концентрированного раствора. Найти ω (%) гидроксида натрия (табл. 6) в исходном и получаемом растворах.

Вычислить массу приготавливаемого раствора. Рассчитать навеску, а затем объем концентрированного раствора и объем воды, необходимые для приготовления заданного раствора.

Отмерить мерным цилиндром вычисленные объемы концентрированного раствора и воды, слить их, тщательно перемешать жидкость, после охлаждения вылить в сухой высокий цилиндр и определить ареометром плотность полученного раствора, а затем вылить его в склянку.

Определить расхождение найденной плотности и заданной в процентах. Вычислить молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

в) Смешивание двух растворов с различной массовой долей вещества в них

Приготовить 250 г 8%-ного раствора хлорида натрия из 5%-ного и 20%-ного растворов.

Пользуясь правилом смешения, найти требуемые массы исходных растворов.

Вычислить их объемы, определив плотность этих растворов (табл. 7).

Отмерить мерным цилиндром рассчитанные объемы растворов, слить их и хорошо перемешать. Вылить полученный раствор в цилиндр и определить ареометром его плотность и ω (%) по таблице 7. Найти расхождение этой величины с заданной. Вычислить молярную и нормальную концентрации полученного раствора.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ОПРЕДЕЛЕННОЙ МОЛЯРНОЙ И НОРМАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

а) Из твердого вещества и воды

Приготовить 250 мл 0,5 н. раствора хлорида бария $BaCl_2$ из $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и воды.

Рассчитать, какая масса $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ требуется для приготовления 250 мл 0,5 н. раствора хлорида бария.

Отвесить в предварительно взвешенном стаканчике эту массу соли на весах с точностью до 0,01 г. Взятую навеску всыпать через воронку в мерную колбу емкостью 250 мл (рис. 35) и тщательно смыть дистиллированной водой с воронки оставшуюся на ней соль. Навеску в колбе растворить в малом объеме воды, долить в колбу воду до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать. Перелить полученный раствор в сухой высокий цилиндр и определить ареометром его плотность и ω (%) (табл. 7). Затем раствор вылить в склянку. Вычислить молярную и нормальную концентрации полученного раствора. Установить расхождение концентрации полученного раствора с заданной.

б) Из концентрированного раствора и воды

Приготовить 250 мл 1 М раствора соляной (или серной) кислоты ция раствора, имеющегося в лаборатории.

Определить ареометром плотность раствора кислоты, имеющегося в лаборатории. Найти его ω (%) (табл. 6). Вычислить навеску, меж тем объем этого раствора, необходимый для приготовления рав нужного раствора. Отмерить мерным цилиндром рассчитанный эле объем раствора кислоты.

Налить в мерную колбу емкостью 250 мл около половины ее объема воды и влить в нее (в случае серной кислоты тонкой струей) ез воронку раствор кислоты, отмеренный мерным цилиндром.

Смыть кислоту с воронки водой, взболтать раствор и охладить его до комнатной температуры. Долить колбу водой до метки, закрыть пробкой и хорошо перемешать. Вылить полученный раствор в сухой высокий цилиндр, определить ареометром его плотность и затем вылить в приготовленную склянку. Найти ω (%), молярную и нормальную концентрации раствора. Сравнив вычисленную молярную концентрацию с заданной, установить точность выполнения опыта.

Задачи

1. 10 г KNO_3 растворено в 80 г воды. Определить ω (%) полученного раствора.
2. Какую массу $AgNO_3$ надо растворить в 250 г H_2O для получения 2%-ного раствора?
3. Сколько граммов медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и воды потребуется для приготовления 200 г 5%-ного раствора $CuSO_4$, рассчитанного на безводную соль?
4. Для получения в лаборатории водорода применяется цинк и раствор H_2SO_4 , приготовленный из 1 объема кислоты с плотностью $\rho = 1,84$ г/см³ и 5 объемов воды. Какова ω (%) этого раствора кислоты?
5. Определить нормальную концентрацию раствора, содержащего 30 г $AlCl_3$ в 500 мл раствора.
6. Сколько граммов H_3PO_4 нужно для приготовления 100 мл 0,02 н. раствора?
7. Сколько граммов тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) нужно для приготовления 250 мл 0,1 М раствора?
8. Сколько граммов HNO_3 содержится в 2 л ее 0,1 н. раствора?
9. Какой объем 0,5 н. раствора можно приготовить из 24,44 г кристаллогидрата хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$?
10. Определить моляльность 5%-ного раствора хлорида калия.
11. Определить нормальную концентрацию 20%-ного раствора H_2SO_4 , если ρ равна 1,14 г/см³.
12. Определить моляльность и молярную концентрацию 60%-ного раствора HNO_3 .
13. 2 л хлора при нормальных условиях растворены в 5 л воды. Определить ω (%) и молярную концентрацию полученного раствора, если объем раствора принять равным объему воды.
14. Определить ω (%) 2 н. раствора серной кислоты ($\rho = 1,063$ г/см³).
15. 66,8 г H_2SO_4 растворено в 133,2 г воды. Плотность полученного раствора равна 1,25 г/см³. Определить: а) ω (%), б) молярную и в) нормальную концентрации раствора.
16. Сколько молекул воды приходится на 1 молекулу Na_2CO_3 в 10%-ном растворе?
17. Для получения суперфосфата применяется 65%-ный раствор H_2SO_4 . Сколько 92%-ного раствора H_2SO_4 и воды потребуется для приготовления 1 т этого раствора?
18. Какие объемы 37%-ного раствора HCl ($\rho = 1,19$ г/см³) и воды нужны для приготовления 1 л 10%-ного раствора ($\rho = 1,049$ г/см³)?
19. Какую массу воды нужно выпарить из 500 г 5%-ного раствора $NaCl$ для получения 20%-ного раствора?
20. Какой объем 68%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,4$ г/см³) требуется для приготовления 50 мл 2 н. раствора?
21. В каком соотношении по массе нужно смешать 96%-ный с водой, чтобы получить 20%-ный раствор?
22. Какой объем 0,5 н. раствора $BaCl_2$ потребуется для в H_2SO_4 , находящейся в 20 мл 2 н. раствора?
23. Какой объем 2 М раствора KOH потребуется для осаждения ионов железа, содержащихся в 200 мл 0,5 М раствора сульфата же.
24. Для нейтрализации 25 мл раствора H_2SO_4 потребовалось 40 вора $NaOH$. Определить нормальную концентрацию раствора кислоты

из р-ра, Орбо- в ла а заир- зада- объ- чер

При решении задач использовать данные таблиц 6 и 7 прилож

- 25) Какая масса 20%-ного раствора HCl потребуется для нейтрализации 45 г 15%-ного раствора NaOH?
- 26) Какую реакцию имеет раствор, полученный при смешении 100 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 с 50 мл 0,5 н. раствора KOH? Сколько образуется K_2SO_4 ?
- 27) Какая масса сульфата бария получится при сливании 200 мл 0,5 M раствора $Al_2(SO_4)_3$ и 150 мл 2 M раствора $BaCl_2$?

ХИИ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролиты — кислоты, основания и соли при растворении в полярных растворителях распадаются на заряженные частицы — ионы. Это явление называется *электролитической диссоциацией*.

Отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул электролита называется *степенью диссоциации*. Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах.

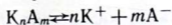
В зависимости от степени диссоциации электролиты разделяют на сильные, средние и слабые. Степень диссоциации сильных электролитов больше 30%, средних — от 2 до 30%, слабых — ниже 2% (в 0,1 н. растворах)¹.

При разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается. Поэтому при сравнении силы электролитов необходимо брать растворы одинаковой нормальности. Для хорошо растворимых электролитов существует свой предел разбавления, в рамках которого концентрация ионов в единице объема увеличивается от разбавления вследствие увеличения степени диссоциации. Выше этого предела концентрация ионов уменьшается за счет сильного увеличения объема раствора.

Об относительной силе электролитов можно судить по электропроводности их растворов, а также по химической активности в некоторых реакциях.

Истинная степень диссоциации сильных электролитов в растворах любой концентрации равна 100%. Однако вследствие электростатического притяжения противоположно заряженных ионов, которое особенно значительно в концентрированных растворах, активность ионов снижается и сильный электролит ведет себя так, как если бы он находился в состоянии неполной диссоциации. Поэтому диссоциацию сильных электролитов принято количественно характеризовать *кажущейся степенью диссоциации*.

Для всех остальных электролитов электролитическая диссоциация является процессом обратимым:



Поэтому в растворах электролитов имеет место равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Константа равновесия этого обратимого процесса называется *константой электролитической диссоциации*:

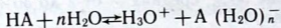
¹ См. в приложении таблицу 8 «Степень диссоциации электролитов».

$$K_{\text{дис}} = \frac{[K^+]^n [A^-]^m}{[K_n A_m]}$$

где $[K^+]$ и $[A^-]$ — концентрации в растворе катионов и анионов в молях на литр, $[K_n A_m]$ — концентрация недиссоциированных молекул в молях на литр. Для данного электролита значение константы электролитической диссоциации постоянно при определенной температуре и в отличие от степени диссоциации не зависит от концентрации. Диссоциация электролитов в водных растворах сопровождается гидратацией ионов, т. е. взаимодействием их с полярными молекулами воды. Так, например, в воде по существу нет ионов Zn^{2+} или ионов Cr^{3+} , а имеются гидратированные комплексные ионы $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

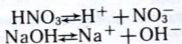
Дипольные молекулы воды взаимодействуют с ионами в растворе как за счет неподеленных электронных пар, так и за счет образования водородной связи.

Процесс электролитической диссоциации кислоты следовало бы выражать уравнением:



H_3O^+ — ион гидроксония, определяющий общие свойства кислот. Гидратация катионов осуществляется по донорно-акцепторному механизму, а анионов — за счет водородной связи.

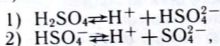
На практике обычно пользуются упрощенными уравнениями без учета гидратации ионов:



Свойства водных растворов кислот и оснований определяются теми ионами, на которые они диссоциируют.

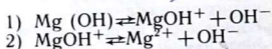
Кислоты можно определить как электролиты, образующие при диссоциации в водных растворах в качестве катионов только ионы водорода, а основания — как электролиты, образующие в качестве анионов только гидроксид-ионы.

Многоосновные кислоты диссоциируют обычно постепенно (ступенчатая диссоциация):



причем по первой ступени степень диссоциации больше, чем по второй.

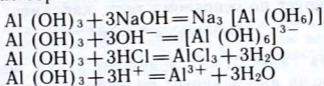
Ступенчатая диссоциация характерна и для оснований, содержащих несколько гидроксогрупп в молекуле:



Ступенчатость диссоциации кислот и оснований обуславливает возможность образования кислых и основных солей.

Известны электролиты, которые при диссоциации образуют ионы водорода, и гидроксид-ионы. Такие соединения называются *амфотерными*.

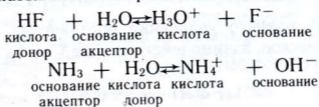
Практически амфотерность соединения можно определить по способности его образовывать соли как с кислотами, так и со щелочами. Примером амфотерного электролита может служить гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Уравнения реакций $\text{Al}(\text{OH})_3$ с кислотой и с основанием без учета фактора гидратации могут быть представлены следующим образом:



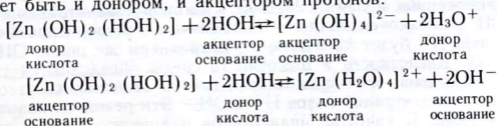
Согласно теории Бренстеда кислоты и основания объединяются в группу протолитов — веществ, способных отдавать или принимать протоны. С этой точки зрения кислота является *донором* протонов, а основание — *акцептором* протонов. Поэтому кислота и основание взаимно связаны, и в общей форме можно писать:



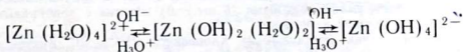
Такие системы называются сопряженными, например:



Эта теория хорошо объясняет амфотерность электролитов. В приведенных примерах вода является в одном случае основанием, в другом — кислотой. Амфотерным является тот гидроксид, который может быть и донором, и акцептором протонов:

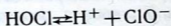


Состояние равновесия в насыщенном растворе можно выразить следующей схемой:

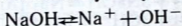


В кислой среде равновесие смещается влево, в щелочной — вправо. Из сравнения свойств кислот, оснований и амфотерных соединений видно, что гидроксиды различных элементов могут диссоциировать по одному из трех типов: а) основной тип диссоциации; б) кислотный тип диссоциации; в) диссоциация амфотерных гидроксидов.

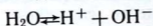
Характер диссоциации гидроксидов ЭОН зависит от сравнительной степени полярности связей: Э—О и О—Н, которая определяется в основном величинами условных радиусов и зарядов ионов элементов, образующих гидроксид. Если полярность связи Н—О больше полярности связи Э—О, гидроксид диссоциирует по кислотному типу, например:



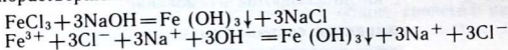
Если полярность связи Н—О меньше полярности связи Э—О, гидроксид диссоциирует по основному типу, например:



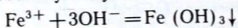
Если полярность связи Н—О примерно равна полярности связи Э—О, то гидроксид диссоциирует по амфотерному типу; например, простейшим амфотерным соединением является вода:



В растворах электролитов реагируют ионы растворенных веществ. Реакции между ионами направлены в сторону образования труднорастворимых или малодиссоциированных веществ:



Исключая из ионного уравнения обозначения ионов, не вступивших в химическое взаимодействие (Na^+ и Cl^-), можно привести его к более простому виду:



При составлении ионных уравнений реакций формулы сильных электролитов записывают в диссоциированном виде. Слабые электролиты и труднорастворимые вещества в ионных уравнениях, как в правой, так и в левой части равенства, изображают формулами недиссоциированных молекул. Раствор, в котором концентрация ионов H^+ и OH^- одинаковая, является *нейтральным*. Раствор с преобладанием ионов H^+ будет *кислым*, с преобладанием же ионов OH^- — *щелочным*. Кислотность и щелочность среды определяются с помощью реактивов, изменяющих свой цвет в зависимости от относительных концентраций ионов H^+ и OH^- . Эти реактивы называют *индикаторами*. В качестве индикаторов применяют лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин, универсальный индикатор и др.

Приборы и посуда. 1) Аккумулятор на 2 В. 2) Амперметр на 3—5 А. 3) Графитовые электроды. 4) Мерные цилиндры емкостью 10 мл (2 шт.) и емкостью 100 мл (2 шт.). 5) Стаканы емкостью 200 мл (6 шт.). 6) Штатив с пробирками. 7) Резиновые трубки. 8) Кружок из фанеры.

Реактивы. 1) Цинк (гранул.). 2) Хлороформ CHCl_3 . 3) Ацетон $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. 4) Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 5) Хлорид кальция CaCl_2 .

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (2 н., 1 н., 0,1 н. и конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$, 2 н., 1 н. и разбавленная 1:25, 1:50, 1:250). 3) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н., 1 н. и 0,1 н.). 4) Гидроксид калия KOH (2 н.). 5) Гидроксид натрия NaOH (2 н., не содержащий карбоната). 6) Аммиак водный (2 н. и 1 н., не содержащий карбоната). 7) Хлорид калия KCl (1 н.). 8) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 9) Хлорид меди (II) CuCl_2 (0,5 н.). 9) Хлорид

железа (III) FeCl_3 (0,5 н.). 10) Хлорид кобальта (II) CoCl_2 (насыщ.). 11) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 12) Хлорат калия KClO_3 (1 н.). 13) Сульфат натрия Na_2SO_4 (1 н.). 14) Ацетат натрия CH_3COONa (1 н.). 15) Лакмус. 16) Метиловый оранжевый. 17) Фенолфталеин.

Для приготовления раствора NaOH , не содержащего карбоната, можно применить способ, основанный на нерастворимости Na_2CO_3 в концентрированном растворе NaOH . Растворяют гидроксид натрия в равном по массе объеме воды. Растворение производят в высокоом цилиндре, плотно закрытом резиновой пробкой. Раствору дают отстояться в течение нескольких дней, после чего прозрачный раствор осторожно сливают с осадка, содержащего Na_2CO_3 . Полученный концентрированный раствор разбавляют дистиллированной водой, освобожденной от CO_2 кипячением.

Для приготовления аммиака водного, не содержащего карбоната, получают чистый аммиак кипячением раствора аммиака с небольшим количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для удержания карбоната в виде осадка CaCO_3 . Затем газообразный аммиак растворяют в дистиллированной воде, не содержащей CO_2 .

1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ И СОЛЕЙ

а) Взять аккумулятор (2—4 В), амперметр (3—5 А) и графитовые электроды, вставленные в фанерный кружок. Собрать установку по рисунку 86. На графитовые электроды должны быть надеты резиновые трубки, плотно закрывающие верхнюю часть стержней. В три стакана налить по 100 мл 1 н. растворов соляной, серной и уксусной кислот. Опустить в стакан с соляной кислотой электроды (рис. 86). Отметить показание стрелки амперметра. Затем погрузить электроды последовательно в стаканы с серной и уксусной кислотами и также отметить показания амперметра.

При переходе от одного раствора к другому надо электроды перед погружением их в новый раствор тщательно промывать дистиллированной водой.

Сравнить электропроводность исследованных кислот и сформулировать заключение об их относительной силе.

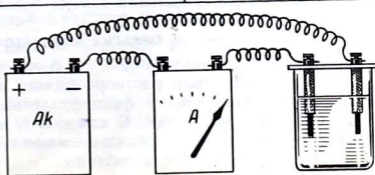
Таким же образом испытать электропроводность 1 н. растворов гидроксида натрия и аммиака. Сравнить степень диссоциации этих щелочей.

Форма записи

Вещество	Концентрация раствора	Показания амперметра

Рис. 86. Установка для сравнения электропроводности растворов.

При опускании в стакан с жидкостью электродов надо проследить, чтобы в опытах с разными жидкостями в них была погружена одинаковая часть электродов.



Зарисовать прибор и записать сделанные наблюдения.

Сравнить полученные результаты с табличными данными, характеризующими количественно степень диссоциации исследованных электролитов.

б) Испытать электропроводность 1 н. растворов солей хлорида калия, нитрата калия, сульфата натрия, ацетата натрия. Записать показания амперметра. Сделать вывод о силе исследованных электролитов.

в) Налить в два стакана 2 н. растворы уксусной кислоты и аммиака и исследовать электропроводность каждого из них. Затем слить содержимое обоих стаканов вместе и испытать электропроводность полученного раствора. Объяснить наблюдаемые различия в электропроводности растворов изученных веществ.

2. ДИССОЦИАЦИЯ СОЛЕЙ

а) Взять немного хлорида меди (II) и отметить цвет твердой соли. Одну часть соли растворить в ацетоне, а другую — в воде. Наблюдать окраску раствора в первом и во втором случаях. Дать объяснение.

б) Кристаллик хлорида меди (II) растворить в 2—3 каплях воды. Отметить окраску раствора. Добавить несколько миллилитров воды. Наблюдать изменение окраски раствора. Дать объяснение. Написать уравнение реакции диссоциации хлорида меди (II).

3. СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

а) В одну пробирку налить 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, в другую — столько же 0,1 н. раствора уксусной кислоты. Опустить в каждую пробирку по одинаковому кусочку цинка. Какой газ выделяется в пробирках? Написать уравнение происходящих реакций. В какой кислоте процесс идет более энергично?

Объяснить это явление, пользуясь данными о степени диссоциации (табл. 8) соляной и уксусной кислот в их 0,1 н. растворах.

б) Налить в две пробирки раствор хлорида кальция. В одну пробирку добавить 2 н. раствор гидроксида натрия, а в другую — такой же объем 2 н. раствора аммиака (растворы не должны содержать карбонатов). Что наблюдается? Объяснить причину различного действия на хлорид кальция взятых оснований.

4. ОКРАСКА ИНДИКАТОРОВ

а) Налить в три пробирки по 3 мл дистиллированной воды и прибавить по 2 капли раствора одного из индикаторов: лакмуса, метилового оранжевого и фенолфталеина. Отметить в таблице их цвет в нейтральной среде. В каждую пробирку прибавить раствор какой-нибудь кислоты. Наблюдать изменения окраски и записать их в соответствующие графы таблицы.

б) Прodelать то же самое, взяв вместо кислоты раствор какой-либо щелочи.

Среда	Цвет индикатора		
	лакмуса	метилового оранжевого	фенолфталеина
Нейтральная			
Кислая			
Щелочная			

5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

а) В три пробирки налить по несколько капель насыщенного раствора хлорида кобальта (II) CoCl_2 , отметив предварительно окраску раствора. В первую пробирку внести несколько капель концентрированной HCl , во вторую — несколько кристаллов CaCl_2 и в третью — спирт. Наблюдать изменение окраски раствора во всех случаях.

К раствору, находящемуся в первой пробирке, добавить несколько капель воды до изменения окраски раствора, затем снова добавить концентрированной HCl . Что наблюдается? Написать уравнение реакции диссоциации CoCl_2 . Объяснить изменение окраски растворов во всех случаях, исходя из того, что гидратированный ион кобальта (II) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет розовую окраску, а молекулы CoCl_2 синюю.

б) Налить в пробирку 5 мл воды и две капли фенолфталеина. Внести в пробирку одну каплю концентрированного раствора аммиака. Как изменилась окраска фенолфталеина? Какова реакция среды раствора аммиака?

Написать уравнения реакций обратимых процессов, происходящих при растворении аммиака в воде. Разлить содержимое пробирки пополам и к одной части добавить щепотку хлорида аммония NH_4Cl . Перемешать раствор стеклянной палочкой и сравнить окраску растворов в двух пробирках. Объяснить смещение равновесия процесса диссоциации гидроксида аммония при добавлении NH_4Cl . Написать выражение константы его диссоциации.

6. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

а) Прodelать качественную реакцию на хлорид-ионы, взяв для исследования разбавленный раствор соляной кислоты и растворы хлоридов различных металлов.

Качественной реакцией на хлорид-ионы является образование белого творожистого осадка хлорида серебра.

Каким сокращенным ионным уравнением можно выразить все проведенные реакции?

б) Испытать действие раствора нитрата серебра на раствор хлората калия $KClO_3$ и хлороформ $CHCl_3$. Что наблюдается? Дать объяснение.

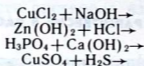
Упражнения

1. Написать уравнения электролитической диссоциации следующих веществ и показать, в каких случаях диссоциация идет ступенчато: $AlCl_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Ca(OH)_2$, H_3PO_4 , H_2SO_3 , $NaOH$.

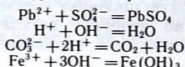
2. Указать, имеют ли окраску (и какую) следующие гидратированные ионы: H^+ , OH^- , Co^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , MnO_4^- , Cl^- .

3. Написать уравнение последовательных стадий электролитической диссоциации угольной кислоты и выразить в общем виде их константы диссоциации.

4. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций:



5. Выразить молекулярными уравнениями реакции:



6. Определить и сопоставить концентрации гидратированных ионов водорода в 0,1 н. растворах соляной и уксусной кислот.

XIII. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

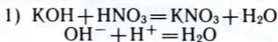
Реакции, протекающие в растворах электролитов, сводятся к взаимодействию между ионами растворенных веществ. Реакции в растворах электролитов идут только в том случае, если в результате электростатического взаимодействия разноименно заряженных ионов образуются молекулы нового вещества: труднорастворимого, газообразного или малодиссоциированного. Если ни одно из таких веществ при реакции не образуется, то не происходит и самой реакции. К слабым электролитам относятся не только молекулы слабых кислот и оснований, но и их ионы, образующиеся при диссоциации по первой или второй ступени (например, HCO_3^- , HPO_4^{2-} , $MgOH^+$). Константа диссоциации их, как правило, меньше, чем константы диссоциации соответствующих им кислот и оснований. К слабым электролитам относятся и относительно прочные комплексные ионы.

Если в реакцию вступают слабые электролиты, летучие или малорастворимые вещества, то реакции происходят в тех случаях когда образующиеся вещества будут менее диссоциированными, более летучими, менее растворимыми.

РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

а) Реакция нейтрализации

Процесс взаимодействия основания с кислотой, приводящий к образованию соли и воды, называется *реакцией нейтрализации*.



Образование 1 моль воды из ионов H^+ и OH^- при нейтрализации сильных кислот сильными основаниями сопровождается выделением 57,54 кДж теплоты (теплота нейтрализации).

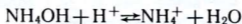
Реакция нейтрализации может протекать между сильным основанием и слабой кислотой или слабым основанием и сильной кислотой, слабым основанием и слабой кислотой. В таких системах устанавливается химическое равновесие, так как имеет место обратный процесс. Реакция среды не будет нейтральной.



В ионной форме: $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

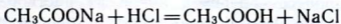


Ионное уравнение реакции:

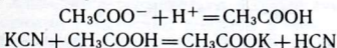


В этих случаях слабые электролиты имеются в числе как исходных, так и конечных продуктов. Равновесие в подобных системах смещается в сторону образования веществ с меньшей $K_{\text{дисс}}$, т. е. процессы в этих системах направлены в сторону образования более слабых электролитов и приводят к более полному связыванию ионов: H^+ (в реакции 2), OH^- (в реакции 3).

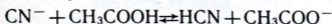
б) Реакции, идущие с образованием слабых кислот или оснований



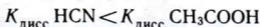
Ионное уравнение реакции:



Ионное уравнение реакции:

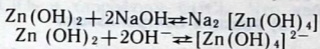


В результате реакции образуется более слабый электролит HCN.



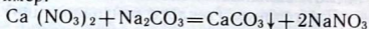
Концентрация ионов H^+ понижается за счет более полного связывания их CN^- ионами в молекулы HCN.

в) Реакции, сопровождающиеся образованием комплексного иона

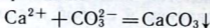


РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ТРУДНОРАСТВОРИМОГО ВЕЩЕСТВА

Значительно чаще приходится иметь дело с образованием трудно-растворимых веществ, которые удаляются из сферы реакции в виде осадка, например:

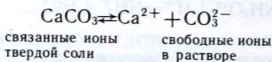


или ионное уравнение реакции:



Изучение равновесия в насыщенных растворах сильных электролитов (например, солей) дает возможность выяснить условия, вызывающие образование или растворение осадков в этих растворах. При растворении кристаллов электролитов с ионной кристаллической решеткой в раствор переходят не молекулы, а ионы.

В насыщенном растворе какой-либо соли с осадком (например, CaCO_3) имеет место равновесие:



Переход ионов из твердой фазы в жидкую происходит только с поверхности и не зависит от массы твердого вещества.

Обозначим число молей, переходящих в раствор за единицу времени с единицы поверхности, через k_1 . Эта величина будет выражать скорость перехода ионов в раствор, т. е. $v_1 = k_1$. Очевидно, величина v_1 будет зависеть только от природы вещества и температуры.

Обратный процесс — переход ионов из раствора в осадок — зависит от их концентрации в растворе. Скорость этого процесса выражается равенством:

$$v_2 = k_2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}],$$

где k_2 — коэффициент пропорциональности, равный скорости выделения ионов из раствора на единицу поверхности осадка при концентрациях Ca^{2+} и CO_3^{2-} , равных единице.

В момент равновесия

$$v_1 = v_2 \text{ и } k_1 = k_2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Перенеся величину k_2 в левую часть, получаем:

$$\frac{k_1}{k_2} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Из этого равенства видно, что произведение концентраций ионов

в насыщенном растворе есть величина постоянная. Эта величина называется *произведением растворимости* и обычно обозначается буквами $ПР$.

Произведением растворимости называется произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при данной температуре.

$$ПР_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$$

Таким образом, произведение растворимости характеризует растворимость твердого электролита при определенной температуре. Из двух одноподобных солей меньшей растворимостью обладает та соль, для которой произведение растворимости меньше¹.

Следует, однако, отметить, что расчеты по формуле $ПР$ будут точными только в следующих случаях: 1) когда растворимость солей очень мала и 2) когда раствор не содержит посторонних солей.

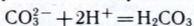
Изменяя концентрации ионов в насыщенном растворе, можно нарушить равновесие и вызвать осаждение или растворение осадка электролита.

Осаждение вызывается увеличением концентрации ионов путем введения в раствор одноименных ионов.

Пример. При добавлении концентрированного раствора Na_2CO_3 к насыщенному раствору $CaCO_3$ увеличивается концентрация ионов CO_3^{2-} в растворе, и равновесие смещается в сторону образования осадка $CaCO_3$.

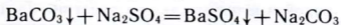
Растворение осадка вызывается уменьшением концентрации ионов путем связывания их в молекулы малодиссоциирующих веществ.

Пример. При добавлении HCl к насыщенному раствору $CaCO_3$ с осадком происходит реакция между ионами:



Таким образом, происходит уменьшение концентрации ионов в растворе. Это вызывает смещение равновесия в насыщенном растворе в сторону образования новых ионов CO_3^{2-} за счет растворения осадка.

Нередко приходится встречаться с реакциями, при которых труднорастворимые соединения имеются в числе и исходных веществ, и конечных продуктов, например:

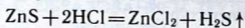


Равновесие в подобных системах смещается в сторону образования вещества с меньшим значением произведения растворимости (табл. 11).

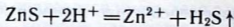
¹ См. в приложении таблицу 11 «Произведение растворимости труднорастворимых веществ».

РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ГАЗА

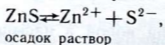
К этим реакциям относят в основном реакции, сопровождающиеся выделением водородных соединений неметаллов H_2S , HF , HCl , HI , NH_3 и др., например:



или ионное уравнение реакции:



Так как сульфид цинка плохо растворим в воде, в ионном уравнении реакции эту соль записывают в молекулярной форме. При этом, однако, помнят, что растворение сульфида цинка в соляной кислоте происходит за счет того, что между ZnS , находящимся в осадке, и растворенной его частью существует равновесие:



которое сдвигается вправо по мере связывания ионов S^{2-} в молекулы сероводорода.

Приборы и посуда. 1) Горелка. 2) Мерный цилиндр емкостью 20 мл. 3) Шпатель. 4) Штатив с пробирками. 5) Стеклянная палочка. 6) Термометр. 7) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Цинк. 2) Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$. 3) Оксалат кальция CaC_2O_4 .

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (2 н. и пл. 1,18). 2) Серная кислота H_2SO_4 (2 н.). 3) Азотная кислота HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.). 5) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н.). 6) Гидроксид калия KOH (2 н.). 7) Хлорид калия KCl (насыщ.). 8) Хлорат калия $KClO_3$ (насыщ.). 9) Хлорат натрия $NaClO_3$ (насыщ.). 10) Ацетат натрия CH_3COONa (2 н.). 11) Сульфат натрия Na_2SO_4 (2 н.). 12) Сульфид натрия Na_2S (1 н.). 13) Хлорид бария $BaCl_2$ (0,5 н. и насыщ.). 14) Нитрат бария $Ba(NO_3)_2$ (насыщ.). 15) Хлорид стронция $SrCl_2$ (0,5 н.). 16) Сульфат стронция $SrSO_4$ (насыщ.). 17) Хлорид кальция $CaCl_2$ (0,5 н.). 18) Сульфат кальция $CaSO_4$ (насыщ.). 19) Хлорид меди (II) $CuCl_2$ (0,5 н.). 20) Сульфат цинка $ZnSO_4$ (0,5 н.). 21) Сульфат железа (II) $FeSO_4$ (0,5 н.) свежеприготовленный.

1. РЕАКЦИЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

а) Взаимодействие сильной кислоты и сильного основания

Налить в фарфоровую чашку 5 мл 2 н. раствора HCl и прибавлять к нему по каплям 2 н. раствор $NaOH$. Раствор перемешивать стеклянной палочкой и испытывать его действие на лакмус, перенося каплю раствора на лакмусовую бумажку. Нужно добиться нейтральной реакции (синяя и красная лакмусовая бумажка не изменяет окраску). Полученный раствор выпарить досуха. Что образовалось? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

б) Взаимодействие слабой кислоты и сильного основания

Налить в пробирку 2 мл 2 н. раствора щелочи и добавить одну каплю фенолфталеина. Добавлять по каплям 2 н. раствор уксусной кислоты до обесцвечивания раствора. Написать молекулярные и

ионные уравнения реакций. Объяснить, почему равновесие ионной реакции, в которой принимает участие слабый электролит (уксусная кислота), сдвигается в сторону образования молекул воды.

2. АМФОТЕРНОСТЬ

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить осадок гидроксида цинка. Взболтать полученный осадок и отлить небольшие количества его в две пробирки. В одну из пробирок добавить раствор HCl , в другую — раствор NaOH (в избытке). Что наблюдается? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

3. ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

а) Отмерить по 50 мл 2 н. растворов NaOH и HCl . Вылить растворы в два стакана и измерить температуру растворов. Смешать кислоту со щелочью в одном из стаканов и осторожно перемешать жидкость термометром. Что наблюдается? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

б) Повторить предыдущий опыт, взяв 2 н. растворы другой щелочи (например, KOH) и другой кислоты (например, H_2SO_4). Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

Чем объясняется одинаковое повышение температуры в этих опытах?

4. ДЕЙСТВИЕ НА СОЛЬ СЛАБОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

В две пробирки налить по 5 мл 2 н. раствора соляной кислоты и опустить в каждую из них по одинаковому кусочку цинка. Когда в обеих пробирках установится равномерное выделение водорода, прилить в одну из них 5 мл 2 н. раствора ацетата натрия CH_3COONa , а в другую — 5 мл воды. Что наблюдается? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

Применяя закон действия масс, объяснить, почему добавление соли слабой кислоты к раствору сильной кислоты уменьшает реакционную способность последней.

5. ОБРАЗОВАНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Налить в три пробирки по 2—3 мл растворов хлоридов бария, стронция и кальция. В первую пробирку прилить раствор сульфата натрия, во вторую — насыщенный раствор сульфата калия и в третью — насыщенный раствор сульфата стронция.

Объяснить наблюдаемые явления, пользуясь правилом произведения растворимости. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

У

6. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОДНОИМЕННЫХ ИОНОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ

Насыщенный раствор хлората калия $KClO_3$ налить в две сухие пробирки. В первую прибавить немного насыщенного раствора хлорида калия KCl , во вторую — насыщенного раствора хлората натрия $NaClO_3$. Перемешать содержимое пробирок. Что наблюдается? Написать выражение произведения растворимости $KClO_3$. Объяснить наблюдаемые явления, пользуясь правилом произведения растворимости.

7. РАСТВОРЕНИЕ ОСАДКА ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ УМЕНЬШЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ОДНОГО ИЗ ЕГО ИОНОВ

а) Всыпать в пробирку немного гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, добавить воды и взболтать. К полученному насыщенному раствору с осадком прилить разбавленную соляную кислоту. Что наблюдается? Написать выражение произведения растворимости $Ca(OH)_2$ и объяснить происходящее явление.

б) В две пробирки насыпать немного сухого оксалата кальция CaC_2O_4 . В одну из пробирок добавить соляную кислоту, а в другую — уксусную. Что наблюдается? Дать объяснение, принимая во внимание данные о степени диссоциации соляной, щавелевой и уксусной кислот (табл. 8).

8. ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ОСАДКОВ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ВЕЛИЧИНЫ ИХ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ

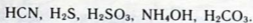
Получить осадки сульфидов железа (II) и меди. Подействовать на полученные осадки 2 н. раствором соляной кислоты. Какой из осадков растворился? Объяснить различие в растворимости осадков, используя значения произведений растворимости, написать ионные уравнения реакций.

9. РЕАКЦИИ, ИДУЩИЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЛЕТАЧЕГО СОЕДИНЕНИЯ

В пробирку налить немного раствора какой-нибудь соли аммония, прибавить 1—2 мл раствора $NaOH$ и нагреть до кипения. В выделяющиеся пары внести влажную красную лакмусовую бумажку. Что наблюдается? Дать объяснение. Написать уравнения реакций.

Упражнения и задачи

1. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций образования нерастворимых веществ: Ag_3PO_4 , $HgCrO_4$, $CaCO_3$, $Cu(OH)_2$, FeS .
2. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций образования малодиссоциированных и летучих соединений:



3. Сколько граммов BaCO_3 содержится в 5 л раствора, насыщенного при 25°C ?

4. В 500 мл насыщенного раствора содержится $0,94 \cdot 10^{-3}$ г AgCl . Вычислить произведение растворимости этой соли.

5. Объяснить, почему при добавлении к насыщенному раствору BaSO_4 гипсовой воды (насыщенный раствор CaSO_4) наблюдается образование осадка.

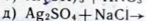
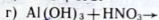
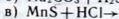
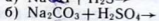
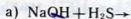
6. Как изменится количество осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в насыщенном растворе при добавлении к нему: а) гидроксида натрия; б) соляной кислоты?

7. Образуется ли осадок BaSO_4 , если смешать равные объемы 0,2 н. раствора нитрата бария и 0,1 н. раствора сульфата бария? Ответ подтвердите расчетом.

8. Произведение растворимости иодида свинца при 25°C равно $8,7 \cdot 10^{-9}$. Вычислить растворимость этой соли в молях на литр.

9. Используя понятие о ПР, объяснить растворимость гидроксида цинка в соляной кислоте.

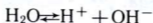
10. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, объяснить причину смещения равновесий вправо:



XIV. ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

1. Вода является слабым электролитом и в очень незначительной степени диссоциирует на ионы:



Молярная концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов в воде при 25°C равна 10^{-7} моль/л.

Константа диссоциации воды:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Уравнение для константы диссоциации воды можно записать следующим образом:

$$K_{\text{дисс}} [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, то в уравнении концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать величиной постоянной. Следовательно, и произведение $K_{\text{дисс}} [\text{H}_2\text{O}]$ является величиной постоянной: $K_{\text{в}} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$. Из уравнения следует, что для воды произведение концентраций — ионов водорода и гидроксид-ионов — есть величина постоянная (при постоянной температуре). Эта постоянная величина называется *ионным произведением воды* и обозначается $K_{\text{в}}$. Добавление к воде кислот, щелочей и солей смещает равновесие: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, но, как бы ни менялись концентрации ионов H^+ и ионов OH^- в растворе, произведение их остается величиной постоянной (при данной температуре).

Следовательно, ионное произведение воды является величиной постоянной не только для чистой воды; но и для разбавленных водных растворов любых веществ.

Численное значение при комнатной температуре:

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 10^{-14}$$

Поэтому, зная концентрацию одного из ионов, легко рассчитать концентрацию второго иона:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ моль/л}; [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \text{ моль/л}$$

Таким образом, реакция любого водного раствора может быть количественно охарактеризована концентрацией только одного из ионов воды: нейтральная среда: $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л; кислая среда: $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л; щелочная среда: $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л.

2. Так как $[H^+]$ меняется в очень широких пределах, то реакцию среды удобнее выражать в логарифмической шкале, вводя так называемый водородный показатель — рН.

Водородным показателем называется десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg [H^+]$$

Исходя из значения рН, реакция среды может быть охарактеризована следующим образом: нейтральная среда: рН=7; кислая среда: рН<7; щелочная среда: рН>7.

Для особенно точных расчетов следует вместо $[H^+]$ и $[OH^-]$ пользоваться активностью ионов, тогда $pH = -\lg a_{H^+}$, а $pOH = -\lg a_{OH^-}$.

Активностью называется та эффективная концентрация иона, соответствующая которой он действует при химических реакциях. В растворах электролитов эффективная концентрация ионов отличается от теоретической¹.

Активность связана с концентрацией следующим отношением:

$$a = fC,$$

где a — активность иона, f — коэффициент активности, C — концентрация ионов. В концентрированных растворах электролитов $f < 1$, в разбавленных приближается к единице.

Для большинства случаев пользование концентрацией вместо активности не дает значительных расхождений.

Зная концентрацию ионов H^+ , можно найти рН и концентрацию ионов OH^- и наоборот.

Пример 1. $[H^+] = 10^{-5}$ моль/л. Определить $[OH^-]$ и рН раствора.

Решение. $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$ моль/л. $pH = -\lg 10^{-5} = 5$.

Пример 2. Определить концентрацию ионов водорода в растворе, рН которого равен 4,60.

Решение. $-\lg [H^+] = 4,60$. Следовательно, $\lg [H^+] = -4,60 = -5,40$, а $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

¹ См. раздел XII.

*Масодирова Мавлюда
Каримова Зураба*

Пример 3. Вычислить рН 1%-ного раствора муравьиной кислоты, считая, что плотность раствора $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, константа диссоциации кислоты $K = 2,2 \cdot 10^{-4}$.

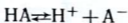
Решение. 1 л 1%-ного раствора ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) содержит 10 г НСООН, что составляет 0,22 моль/л.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot C_M} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,22} = \sqrt{0,46 \cdot 10^{-4}} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg 6,8 \cdot 10^{-3} = -\lg 6,8 - \lg 10^{-3} = 3 - 0,83 = 2,17$$

Пример 4. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 н. растворе равна 3%. Вычислить значение $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ и рН раствора.

Решение. Уравнение диссоциации одноосновной кислоты следующее:



Так как кислота одноосновная, ее нормальность и молярность равны. Концентрация $\text{HA} = 0,2 \text{ н.} = 0,2 \text{ М}$. Следовательно,

$$[\text{H}^+] = 0,2 \text{ М} \cdot 0,03 = 0,006 \text{ М} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg (6 \cdot 10^{-3}) = 3 - \lg 6 = 2,22$$

Пример 5. Вычислить рН 0,0365%-ного раствора НСl. Плотность и $f(\text{H}^+)$ для такого разбавленного раствора принимаются равными единице.

Решение. Масса 1 л раствора 1000 г, масса НСl в 1 л раствора $\frac{1000 \cdot 0,0365}{100} = 0,365 \text{ г/л}$; $M(\text{НСl}) = 36,5 \text{ г/моль}$.

$c_M(\text{НСl}) = \frac{0,365}{36,5} = 1 \cdot 10^{-2}$. Следовательно, $c_M(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и $\text{pH} = 2$.

3. Растворение многих веществ часто сопровождается химическим взаимодействием их с растворителем. Реакции взаимодействия между составными частями молекул растворителя и растворенного вещества называются сольволизом (для воды — гидролизом).

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, эфиры, жиры и т. д. В неорганической химии чаще всего приходится встречаться с гидролизом солей, который мы и рассмотрим.

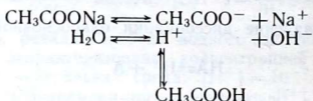
В химически чистой воде концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов одинакова, вследствие чего вода имеет нейтральную реакцию ($\text{pH} = 7$). При растворении многих солей в воде их ионы, образующиеся в результате диссоциации, вступают во взаимодействие с ионами воды, при этом может произойти связывание ионов H^+ или ионов OH^- ионами соли с образованием малодиссоциирующих соединений.

Процесс взаимодействия ионов растворенной соли с водой, приводящий к образованию слабых электролитов, называется гидролизом соли.

В результате гидролиза смещается равновесие электролитической диссоциации воды: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, и поэтому растворы большинства солей имеют кислую или щелочную реакцию.

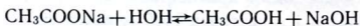
Различают три случая гидролиза солей.

1. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой (например, CH_3COONa , KCN , K_2SO_3 , Na_2S). Гидролиз этих солей, обусловлен связыванием ионов водорода в слабый электролит. Так, гидролиз ацетата натрия можно представить следующей схемой:

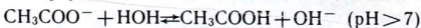


Из приведенной схемы видно, что ионы H^+ воды связываются ионами CH_3COO^- соли в молекулы малодиссоциированной уксусной кислоты, что вызывает диссоциацию новых молекул воды и дальнейшее связывание ионов H^+ . В растворе возрастает концентрация ионов OH^- , и реакция раствора становится щелочной, $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$.

Процесс гидролиза протекает до тех пор, пока не установится равновесие:



Или в ионной форме:

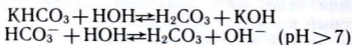


Соли, образованные сильным основанием и слабой многоосновной кислотой, гидролизуются ступенчато, с образованием кислых солей. Примером ступенчатого гидролиза может служить гидролиз карбоната калия.

Первая ступень:



Вторая ступень:

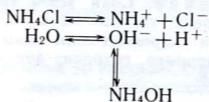


Более сильно выражен гидролиз по первой ступени. Это объясняется тем, что ион HCO_3^- является более слабым электролитом, чем молекула H_2CO_3 (табл. 9). Во всех рассмотренных нами случаях связываются ионы водорода воды и образуется избыток свободных гидроксид-ионов.

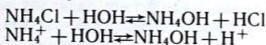
Растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза ($\text{pH} > 7$).

2. Соли, образованные слабым основанием и

сильной кислотой (например, NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2). Гидролиз этих солей обусловлен связыванием гидроксид-ионов воды в слабый электролит. Так, гидролиз хлорида аммония можно представить следующей схемой:

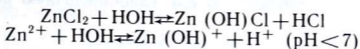


Ионы OH^- воды связываются ионами NH_4^+ в малодиссоциированные молекулы NH_4OH . В растворе накапливается избыток ионов водорода; реакция раствора становится кислой ($\text{pH} < 7$):

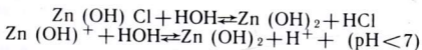


Если соль образована многозарядным катионом, гидролиз протекает ступенчато, с образованием основных солей, например гидролиз хлорида цинка ZnCl_2 .

Первая ступень:

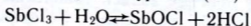


Вторая ступень:



При обычных условиях гидролиз практически заканчивается на первой ступени. Растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию вследствие гидролиза ($\text{pH} < 7$).

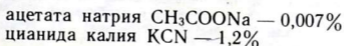
В ряде случаев при гидролизе солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, получают оксосоли; так, например, при гидролизе хлорида сурьмы (III) протекает реакция:



В рассмотренных случаях гидролиз является процессом обратимым.

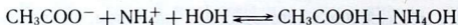
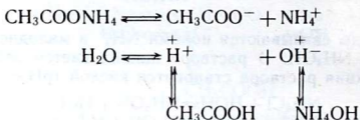
Отношение числа гидролизованных молекул соли к общему числу молекул соли, находящихся в растворе, называется степенью гидролиза. Степень гидролиза увеличивается с повышением температуры и с разведением раствора.

Во многих случаях степень гидролиза соли очень мала. Так, например, при температуре 25°C в 0,1 н. растворах степень гидролиза h будет равна для:



Приведенные данные показывают также, что степень гидролиза соли зависит от константы диссоциации образующей ее кислоты. Гидролиз будет тем интенсивнее, чем слабее кислота.

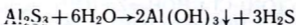
3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием. Соли этого типа гидролизуются в наиболее высокой степени, так как их ионы одновременно связывают ионы водорода и гидроксид-ионы воды, сдвигая равновесие диссоциации воды. Например, гидролиз ацетата аммония выражается следующей схемой:



В зависимости от соотношения констант диссоциации, образующихся при гидролизе кислоты и основания, растворы солей этого типа могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. рН близко к 7.

Соли, образованные очень слабой летучей кислотой и очень слабым основанием, гидролизуются необратимо.

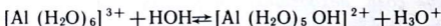
Например:



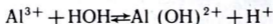
Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, не подвергаются гидролизу, так как при их взаимодействии с водой не могут быть получены слабые электролиты.

В системе $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ равновесие не нарушается, поэтому в растворах этих солей рН — 7.

Согласно современным данным, гидролиз является процессом более сложным. В результате гидролиза образуются гидроксоаквакомплексы. Поэтому простые записи уравнений реакций гидролиза являются в общем случае условными. Установлено, что гидролиз солей можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Так, например, ионное уравнение гидролиза по первой ступени должно быть следующим:



Условно:



Приборы и посуда. 1) Мерный цилиндр емкостью 10 мл. 2) Горелка. 3) Воронка. 4) Стеклянная палочка. 5) Штатив с пробирками. 6) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Магний (порошок). 2) Лакмусовая бумажка. 3) Фильтровальная бумага.

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (2 н.). 2) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 3) Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2 н.). 4) Хлорид алюминия (III) AlCl_3 (2 н.). 5) Хлорид железа (III) FeCl_3 (2 н.). 6) Сульфат меди (II) CuSO_4 (0,5 н.). 7) Нитрит натрия NaNO_2 (2 н.). 8) Сульфид натрия Na_2S (1 н.). 9) Сульфит натрия Na_2SO_3 (2 н.). 10) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 11) Ацетат натрия CH_3COONa (2 н. и 0,5 н.). 12) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 13) Хлорид сурьмы (III) SbCl_3 (0,5 н.). 14) Фенолфталеин (спиртовой). 15) Универсальная индикаторная бумага.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH РАСТВОРА С ПОМОЩЬЮ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ИНДИКАТОРНОЙ БУМАГИ

Получить у преподавателя раствор, pH которого нужно определить.

Ознакомиться с инструкцией, которая помещена на обложке книжки с универсальной индикаторной бумагой.

Проделать опыт согласно инструкции, сделать вывод о величине pH исследуемого раствора. Указать реакцию среды и вычислить концентрацию ионов водорода.

2. РЕАКЦИЯ СРЕДЫ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ

а) Из имеющихся в лаборатории реактивов подобрать растворы солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием. Налить в одну пробирку раствор соли, образованной одноосновной кислотой, в другую — раствор соли, образованной многоосновной кислотой, и исследовать реакцию среды растворов, нанося каплю раствора на лакмусовую бумажку стеклянной палочкой. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза взятых солей. В каком случае гидролиз будет происходить ступенчато?

б) Написать уравнение реакции гидролиза сульфата меди (II) в молекулярной и ионной форме. Как действует его раствор на лакмус? Проверить правильность заключения, проделав опыт.

Какие ионы обусловили изменение цвета лакмуса? В результате какого процесса эти ионы появились?

в) Какую реакцию на лакмус должен показывать раствор хлорида натрия? Проверить правильность заключения, осуществив опыт.

Результаты испытаний растворов солей на индикатор представить в виде таблицы:

Формула	Окраска лакмуса	Реакция среды	Значение pH в растворе: pH=7, pH<7, pH>7

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА

Налить в пробирку немного раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и испытать его действие на лакмусовую бумажку. Написать уравнение реакции гидролиза FeCl_3 по первой ступени.

В раствор FeCl_3 внести немного порошка магния. Наблюдать выделение пузырьков газа. Какой газ выделяется? Дать объяснение.

4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

Смешать в пробирке по 3 мл растворов хлорида железа (III) и ацетата натрия. Заметны ли внешние признаки протекания химической реакции? Нагреть жидкость до кипения. Что наблюдается? Написать уравнения реакций образования ацетата железа (III) и его гидролиза.

5. ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСТВОРА НА СТЕПЕНЬ ГИДРОЛИЗА

Налить в пробирку 1 мл раствора хлорида сурьмы (III) и добавить в него по каплям дистиллированную воду до образования осадка. Написать уравнения реакций гидролиза, считая, что до разбавления гидролиз практически протекает по первой ступени. После разбавления усиливается вторая ступень гидролиза и образуется SbOCl (продукт разложения дигидроксохлорида сурьмы (III) $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$).

Раствор с полученным осадком сохранить для следующего опыта.

6. ОБРАТИМОСТЬ ГИДРОЛИЗА

а) К раствору с осадком, полученным в опыте 5, прилить HCl до растворения осадка, затем снова добавить воду. Дать объяснение наблюдаемым явлениям. Как влияет изменение концентрации ионов водорода в данном случае на равновесие гидролиза?

б) Написать уравнение реакции гидролиза ацетата натрия CH_3COONa в молекулярной и ионной форме. Какова должна быть реакция среды? К раствору CH_3COONa добавить 2—3 капли фенолфталеина. Отметить интенсивность окраски. Половину полученного раствора отлить в другую пробирку и оставить для сравнения, а оставшийся раствор нагреть до кипения. Как меняется интенсивность окраски? Охладить раствор и сравнить его с контрольным образцом. Дать объяснение наблюдаемым явлениям.

7. ПОЛНЫЙ ГИДРОЛИЗ

К раствору соли алюминия в пробирке прилить раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . Нагреть пробирку, отфильтровать образовавшийся осадок и промыть его на фильтре горячей водой для удале-

ния избытка Na_2CO_3 . Доказать опытным путем, что полученный осадок является не солью угольной кислоты, а гидроксидом алюминия. Составить уравнения реакций образования карбоната алюминия и его гидролиза.

Упражнения

1. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: Na_2CO_3 , NaBr , K_2CO_3 , CuSO_4 , KNO_3 ? Ответить на вопрос, не составляя уравнения реакций.

2. Какова реакция растворов следующих солей: KI , AlCl_3 , K_2S , ZnSO_4 , NaCN , NaNO_3 ? Дать объяснение. Написать соответствующие ионные уравнения реакций.

3. Составить ионные уравнения гидролиза Na_2CO_3 по ступеням. По какой ступени степень гидролиза наибольшая? Ответ мотивировать.

4. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2S в осадок выпадает $\text{Al}(\text{OH})_3$. Объяснить причину и привести соответствующие уравнения реакций.

5. Найти концентрацию H^+ и OH^- ионов и указать реакцию среды раствора при $\text{pH} = 3$ и $\text{pH} = 10$.

6. Концентрация ионов водорода в растворе равна $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определить pH раствора.

7. Какова концентрация ионов водорода в растворе, pH которого 2,4?

8. Вычислить pH 0,04%-ного раствора NaOH . Плотность раствора и $\alpha_{\text{дис}}$ NaOH считать равным единице.

9. Вычислить pH 0,1 н. раствора CH_3COOH . Степень диссоциации $\alpha_{\text{дис}} = 1,3\%$.

XV. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ

1. Дать определение кислот, оснований и солей с точки зрения теории электролитической диссоциации.

2. Описать способы получения кислот. Написать уравнения реакций.

3. Написать графические формулы кислот: сернистой, метафосфорной, ортофосфорной, пиротелуриевой $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_6$, дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

4. Описать способы получения оснований. Привести примеры. Написать уравнения реакций.

5. Перечислить все известные вам растворимые в воде основания.

6. Описать способы получения средних солей. Привести примеры. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

7. Описать способы получения кислых и основных солей. Привести примеры. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

8. Написать графические формулы и названия солей: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Cr}_2(\text{HPO}_4)_3$, PbCrO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

9. Составить уравнения реакций получения всеми возможными способами солей MgCl_2 и CaSO_4 .

Приборы и посуда. 1) Аппарат Киппа, заряженный для получения водорода. 2) Штатив с пробирками. 3) Стеклобанка емкостью 200 мл. 4) Фарфоровая чашка. 5) Железная ложечка для сжигания. 6) Стеклопалочка.

Реактивы и материалы. 1) Кальций. 2) Цинк (гранулированный). 3) Сера. 4) Оксид кальция CaO (в кусках). 5) Оксид цинка ZnO . 6) Оксид свинца (II) PbO . 7) Оксид фосфора (V) P_2O_5 . 8) Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 9) Гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$. 10) Ацетат натрия CH_3COONa . 11) Индикаторная бумага. 12) Хлор в пробирке, закрытой пробкой.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (2 н.). 2) Соляная кислота HCl (2 н.). 3) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 4) Гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (насыщ.). 5) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 6) Сульфат магния MgSO_4 (1 н.). 7) Сульфат цинка ZnSO_4 (1 н.). 8) Сульфат меди (II) CuSO_4 (0,5 н.). 9) Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (1 н.). 10) Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,5 н.). 11) Ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. 12) Фенолфталеин (спиртовой). 13) Нейтральный раствор лакмуса.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОТ

1. СОЕДИНЕНИЕ ВОДОРОДА С НЕМЕТАЛЛОМ

Получить у лаборанта наполненную хлором сухую пробирку. Другую пробирку наполнить водородом из аппарата Киппа. Держа вторую пробирку отверстием вниз, приложить ее к отверстию пробирки с хлором и смешать содержащиеся в них газы, несколько раз перевернуть пробирки. Разъединив пробирки внести их отверстием в пламя газовой горелки. Что наблюдается? Тотчас же после реакции налить в одну из пробирок немного воды, взболтать и испытать образовавшийся раствор лакмусом.

2. СОЕДИНЕНИЕ КИСЛОТНОГО ОКСИДА С ВОДОЙ

Стеклянной палочкой взять немного оксида фосфора (V) и смешать его с небольшим количеством воды. Полученный раствор испытать нейтральным лакмусом. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛИ С КИСЛОТОЙ

Положить в пробирку немного сухого ацетата натрия и смочить его разбавленной серной кислотой. Определить по запаху, какое вещество образовалось. В отверстие пробирки внести, не прикасаясь к стенкам, красную фенолфталеиновую бумажку¹. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВАНИЙ

1. ПОЛУЧЕНИЕ НЕРАСТВОРИМЫХ ОСНОВАНИЙ

Подобрать из имеющихся в лаборатории реактивов растворы четырех солей, которые при взаимодействии со щелочью образуют нерастворимые в воде основания. Получить основания, отметить их окраску и написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Исследовать, какие из полученных оснований обладают амфотерными свойствами. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

2. ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОГО ОСНОВАНИЯ

Получить двумя способами основание $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Испытать индикатором реакцию среды. Записать свои наблюдения и уравнения реакций.

¹ Красную фенолфталеиновую бумажку можно приготовить следующим образом: полоску фильтровальной бумаги смочить спиртовым раствором фенолфталеина, дать подсохнуть и подержать над раствором аммиака. Хранить ее в пробирке, плотно закрытой пробкой.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ

1. ПОЛУЧЕНИЕ СРЕДНЕЙ СОЛИ

Получить двумя способами сульфат цинка. Нужно подобрать такие реактивы, чтобы реакция протекала необратимо и в растворе образовалась бы только одна соль — сульфат цинка. Перенести на предметное стекло стеклянной палочкой одну каплю полученного раствора сульфата цинка. Осторожно выпарить до начала кристаллизации (предметное стекло не должно касаться пламени горелки). Кристаллы появляются преимущественно по краям капли.

Рассмотреть полученные кристаллы под микроскопом. Сравнить с образцом. Написать уравнения реакций. Отметить, какие внешние признаки протекания химических реакций наблюдаются.

Получить тремя различными способами карбонат бария. Написать уравнения реакций.

2. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОЙ СОЛИ

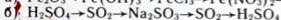
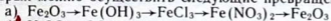
Налить в пробирку 3—4 мл баритовой воды и пропустить в нее оксид углерода (IV) до полного растворения образовавшегося вначале осадка. Написать уравнения реакций.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНОЙ СОЛИ

В пробирку с раствором ацетата свинца прибавить немного оксида свинца (II) и нагреть. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

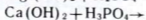
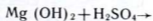
Упражнения и задачи

1. Составить уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



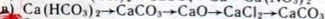
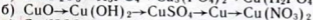
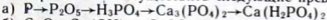
2. Составить уравнения реакций получения всеми возможными способами солей CuSO_4 и CuCl_2 .

3. Написать уравнения реакций с образованием кислых солей в молекулярной и ионной форме:



4. Написать уравнения реакций превращения указанных ниже солей в средние соли: Na_2HPO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$.

5. Составить уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

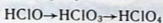


6. Сколько литров оксида углерода (IV), измеренного при нормальных условиях, потребуется для превращения 2 г карбоната кальция в гидрокарбонат кальция?

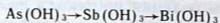
7. а) Какая из кислот сильнее: серная или сернистая?

б) Какое из оснований сильнее: гидроксид железа (II) или гидроксид железа (III)?

в) Как изменится сила кислот в ряду:



г) Как должны изменяться кислотно-основные свойства соединений в ряду:

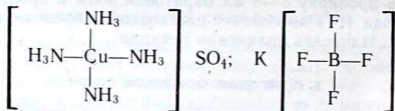


Дать объяснение.

XVI. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными соединениями называются такие соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к существованию в растворе.

Строение молекул комплексных соединений рассматривают на основе координационной теории. Молекулы комплексных соединений состоят из внутренней и внешней сфер. В центре молекул находятся атомы или ионы-комплексообразователи. Ими могут быть как металлы, так и неметаллы.



Наиболее типичные комплексообразователи — элементы побочных подгрупп периодической системы Д. И. Менделеева.

Молекулы или ионы, непосредственно связанные с центральным ионом, называются *лигандами*. Ими могут быть анионы кислот и гидроксид-ионы, например, в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и в $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$; электронейтральные молекулы (H_2O , NH_3 , CO и др.), например в $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ или те и другие одновременно, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Ниже приводится схема строения молекулы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Комплексообразователь — ион Fe^{+3} .



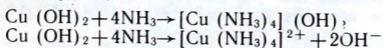
Общее число частиц, непосредственно связанных с комплексообразователем, называется *координационным числом* центрального атома.

Ниже приведены координационные числа некоторых комплексообразователей:

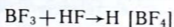
Координационное число	Комплексообразователь
2	Ag^+, Cu^+
4	$\text{Cu}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Hg}^{+2},$ $\text{V}^{+3}, \text{Al}^{+3}, \text{Pt}^{+2}$
6	$\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Co}^{+3}, \text{Pt}^{+4}$ $\text{Cr}^{+3}, \text{Al}^{+3}, \text{Zn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$

Зная состав комплексного соединения и учитывая электронейтральность молекулы, можно определить заряд комплексного иона и степень окисления комплексообразователя.

Комплексообразование сильно изменяет свойства исходных веществ. Например, взаимодействие *слабого* основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с аммиаком приводит к образованию *сильного* комплексного основания $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$:



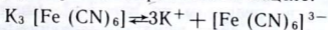
Взаимодействие средней силы плавиковой кислоты HF с BF_3 приводит к образованию *сильной комплексной* кислоты $\text{H}[\text{BF}_4]$



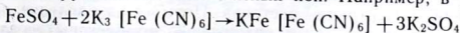
Комплексообразование обычно сопровождается изменением свойств центрального атома и лигандов, что связано с их взаимным влиянием друг на друга. Например, в некомплексных солях для кобальта и свинца устойчивой является степень окисления +2, а в комплексных соединениях соответственно +3 и +4.

В растворах комплексные соединения претерпевают диссоциацию трех видов: 1) на комплексный ион и ион внешней сферы; 2) комплексного иона; 3) лигандов.

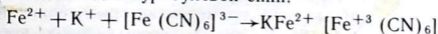
Диссоциация комплексных соединений на комплексный ион и ион внешней сферы проходит практически нацело:



При реакциях обмена комплексные ионы переходят из одних соединений в другие, не изменяя своего состава. Поэтому в растворе легко обнаруживается комплексный ион. Например, в реакции



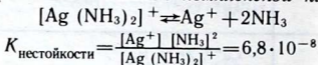
он переходит в осадок турбулевой сини:



Комплексные ионы диссоциируют как слабые электролиты. Их

диссоциация подчиняется закону действия масс и с количественной стороны характеризуется константой, которая носит название *константы нестойкости комплекса*.

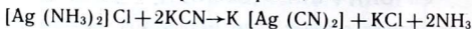
Так, комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ диссоциирует по схеме: приводит к образованию сильной комплексной кислоты $\text{H}[\text{BF}_4]$



Чем больше величина константы, тем менее устойчив комплексный ион (табл. 11).

Направленность реакций в растворах в сторону образования комплексных соединений обусловлена тем, что комплексообразование приводит к образованию слабого электролита — комплексно-иона.

Переход одних комплексов в другие осуществляется только в том случае, если образуется более устойчивый в растворе комплексный ион, являющийся более слабым электролитом. Например, при добавлении раствора KCN к раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ последний разрушается в связи с тем, что образуется новое соединение, содержащее комплексный ион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, который более устойчив в растворе, чем ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ($K_{\text{нест}} [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \cdot 10^{-21}$). Уравнение происходящей при этом реакции:



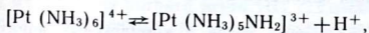
Во многих случаях диссоциация комплексного иона может быть обнаружена с помощью соответствующего реактива, если последний обладает достаточной чувствительностью. Так, например, наличие ионов Ag^+ в растворе комплексной соли $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ обнаруживают с помощью KI, прибавлением которого вызывает разрушение комплексного иона за счет образования желтого осадка AgI. Объясняется это следующим образом.

Произведение растворимости иодида серебра является весьма малой величиной: $\text{PR}_{\text{AgI}} = 1,7 \cdot 10^{-16}$. Поэтому, несмотря на ничтожно малую концентрацию ионов Ag^+ в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, при добавлении KI произведение концентрации ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{I}^-]$ превышает величину произведения растворимости AgI, вследствие чего и выпадает осадок иодида серебра.

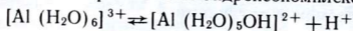
Наоборот, другие реактивы на ион Ag^+ (например, NaOH), которые образуют с ним соединения, обладающие большей растворимостью, в данном случае не могут быть использованы для его обнаружения, так как не происходит разрушения комплексного иона. Степень диссоциации комплексных ионов увеличивается при понижении концентрации раствора. Поэтому разбавление раствора ведет во многих случаях к разложению комплексных соединений.

К комплексным солям, сложные ионы которых легко диссоциируют, относят двойные соли, примером которых являются алюмокалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, которые можно представить в виде комплексного соединения $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Иногда

двойные соли противопоставляются комплексным солям. Правильнее рассматривать их как комплексные соединения, отличающиеся малой устойчивостью комплексного иона (или как комплексные соединения, характеризующиеся большой константой нестойкости). *Координированные молекулы лигандов*, содержащие водород, могут также диссоциировать как слабые электролиты с отщеплением протонов. Так, аминокомплексы диссоциируют с образованием амидо-комплексов:

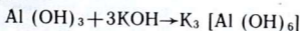


а аквакомплексы — с образованием гидроксокомплексов:



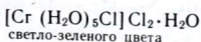
Введение в такую равновесную систему щелочи приводит к сдвигу равновесия вправо, к дальнейшему отщеплению протонов и образованию гидроксокомплексов.

Способность катионов к образованию устойчивых гидроксо-комплексов обуславливает амфотерные свойства соответствующих гидроксидов. Например, при взаимодействии $\text{Al}(\text{OH})_3$ со щелочью происходит реакция:

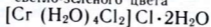


Пространственное расположение составных частей комплексного соединения часто может быть нарушено без изменения состава молекулы в целом. Так, например, составу $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствуют три вещества. В молекуле фиолетовой соли все шесть молекул воды находятся во внутренней сфере $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

При нагревании ~~часть~~ молекул воды удаляется из внутренней сферы, уступая места хлорид-ионам. При этом образуются следующие комплексные соли:



светло-зеленого цвета

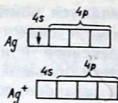


темно-зеленого цвета

Изомерия, подобная наблюдавшейся у $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, называется гидратной изомерией, так как обусловлена различным пространственным расположением молекул воды в комплексном соединении. В комплексных соединениях, как показано выше, наблюдаются и другие виды изомерии.

Между ионами внутренней и внешней сферы осуществляется ионная связь. Химическая связь между центральным атомом и лигандами ковалентная, образованная в основном по донорно-акцепторному механизму.

Например, в соединении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ связь между внешней и внутренней сферой ионная. Две молекулы NH_3 внутренней сферы координируются ионом Ag^+ за счет двух σ -связей, образованных по донорно-акцепторному механизму (молекулы NH_3 — доноры, ион Ag^+ — акцептор электронных пар).



При образовании σ -связей в данном случае осуществляется sp -гибридизация орбиталей атома серебра, валентный угол составляет 180° .

Величины валентных углов в комплексных ионах зависят от характера гибридизации орбиталей при образовании связей между центральным атомом и лигандами.

Координационное число	Характер гибридизации орбиталей	Пространственное расположение лигандов
2	sp	Линейное
4	sp^3	Тетраэдрическое
6	sp^3d^2	Октаэдрическое

Координационное число определяется числом σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами за счет гибридных орбиталей.

Приборы и посуда. 1) Мерный цилиндр емкостью 10 мл. 2) Штатив с пробирками. 3) Горелка.

Реактивы. 1) Цинк. 2) Хлорид хрома (III) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кристаллы).

Растворы. 1) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 2) Аммиак водный (2 н.). 3) Азотная кислота HNO_3 (2 н.). 4) Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (2 н.). 5) Хлорид бария BaCl_2 (1 н.). 6) Нитрат висмута (III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.). 7) Сульфат железа (II) FeSO_4 (0,5 н.). 8) Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,5 н.). 9) Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (0,5 н.). 10) Иодид калия KI (насыщ. и 0,1 н.). 11) Гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 н.). 12) Роданид калия KSCN (насыщ. и 0,5 н.). 13) Хлорид кобальта (II) CoCl_2 (0,5 н.). 14) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 15) Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 н.). 16) Хлорид меди (II) CuCl_2 (0,5 н.). 17) Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.). 18) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.).

1. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ СОЕДИНЕНИЯ С КОМПЛЕКСНЫМ КАТИОНОМ

а) Налить в пробирку 1—2 мл раствора AgNO_3 и добавить немного раствора NaCl . К образовавшемуся осадку приливать раствор аммиака до его растворения. Составить уравнения реакций, учитывая, что координационное число Ag^+ равно двум. Объяснить происходящие изменения.

б) Налить в пробирку 1—2 мл раствора CuCl_2 и прибавлять по каплям раствор аммиака до образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, затем прилить избыток раствора аммиака до растворения осадка. Сравнить окраску ионов Cu^{2+} с окраской полученного раствора. Присутствие каких ионов сообщает окраску раствору? Написать уравнение реакции получения комплексного основания и его координационную

формулу, учитывая, что координационное число Cu^{2+} равно четырем. Какое основание является более сильным: гидроксид меди (II) или соответствующее комплексное основание? Почему?

Полученный раствор сохранить для опыта 4.

2. ОБРАЗОВАНИЕ И ДИССОЦИАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ АНИОНОМ

а) К 1—2 мл раствора нитрата ртути (II) (*сильный яд!*) добавлять по каплям разбавленный раствор KI до образования осадка HgI_2 . Затем прилить избыток раствора KI до растворения осадка. Написать уравнения реакций и координационную формулу полученного комплексного соединения, учитывая, что координационное число Hg^{+2} равно четырем.

б) В пробирку с 2—3 мл раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ добавлять по каплям 0,5 н. раствор KI до выпадения осадка BiI_3 . Затем добавить еще несколько капель раствора KI до растворения выпавшего осадка. Каков цвет полученного раствора? Может ли эта окраска обуславливаться присутствием ионов K^+ , I^- , Bi^{3+} ? Написать уравнения реакций образования и диссоциации комплексного соединения и его координационную формулу, учитывая, что координационное число Bi^{+3} равно четырем.

3. РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ ПРОСТЫМИ И КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА III

а) К 1—2 мл раствора FeCl_3 прилить немного раствора KSCN. Написать уравнение реакции. Эта реакция характерна для иона Fe^{3+} и применяется для его обнаружения.

б) Доказать, обнаруживается ли ион Fe^{3+} в растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, проделав характерную реакцию, как в опыте 3 а).

в) Налить в одну пробирку немного раствора FeCl_3 , а в другую — $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и добавить в каждую из них одинаковый объем раствора FeSO_4 . Объяснить отсутствие изменений в первой пробирке и образование во второй осадка так называемой турбулевой сини $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Написать уравнение реакций в молекулярной и ионной форме.

Реакция образования турбулевой сини является характерной для комплексного иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

4. ПРОЧНОСТЬ И РАЗРУШЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

а) Получить в пробирке $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, как это было сделано в опыте 1. Полученный раствор разлить в четыре пробирки и использовать в опытах 4б), в) и д).

б) Налить в пробирку 1—2 мл раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, полученного в опыте 4а), и добавить туда кусочек цинка. Что наблюдается? Записать уравнение реакции образования комплексного аммиаката цинка, учитывая, что координационное число Zn^{+2} равно четырем.

Объяснить, пользуясь таблицей констант нестойкости комплексных ионов, причину вытеснения цинком серебра из его аммиачного комплексного иона.

в) Налить в две пробирки одинаковые объемы раствора AgNO_3 . В одну из них добавить раствор NaOH , в другую — KI . Записать наблюдения.

Эти реакции характерны для иона Ag^+ и могут быть использованы для его обнаружения. Составить уравнения реакций.

Раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, полученный в опыте 4 а), налить по 1 мл в две пробирки. В одну пробирку прилить раствор NaOH , а в другую — раствор KI . Что происходит? Написать уравнение диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и выражение константы нестойкости его. Дать объяснение наблюдаемым явлениям, пользуясь уравнением диссоциации комплексного иона и правилом произведения растворимости.

г) Получить в пробирке осадок AgCl . Затем добавлять 1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного растворения осадка. Написать уравнение реакции образования $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. К полученному раствору комплексного соединения добавить раствор KI . Сравнить результаты с полученными в опыте 4 в). Написать выражения для констант нестойкости аммиачного и тиосульфатного комплексов серебра и решить по результатам опытов 4 в) и г), какая константа имеет большее значение. Проверить вывод (табл. 11).

д) Налить в пробирку 1—2 мл раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, полученного в опыте 4а), и добавлять разбавленную HNO_3 до выпадения осадка AgCl . Объяснить наблюдаемые явления, исходя из того, что константы нестойкости ионов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и NH_4^+ соответственно равны $6,8 \cdot 10^{-8}$ и $6,0 \cdot 10^{-10}$.

е) Налить в две пробирки одинаковые объемы раствора CuCl_2 . В одну из них добавить раствор NaOH , в другую — $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Отметить цвет образующихся осадков. Эти реакции можно использовать для открытия иона Cu^{2+} . Составить уравнение реакций.

Раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, полученный в опыте 1, разделить поровну в две пробирки. В одну прилить раствор NaOH , а в другую — раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Что наблюдается? Написать уравнения происходящих реакций.

Дать объяснение наблюдаемым явлениям, исходя из данных о величинах произведений растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS и константы нестойкости иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (табл. 10 и 11).

5. ДИССОЦИАЦИЯ ДВОЙНОЙ СОЛИ

Доказать наличие ионов NH_4^+ , Fe^{3+} и SO_4^{2-} в растворе железоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, проделав для них характерные реакции с помощью растворов щелочи, KSCN и BaCl_2 .

Написать ионные уравнения реакций. Составить уравнение электролитической диссоциации железоаммонийных квасцов.

В чем состоит сходство и различие между двойными солями и другими комплексными соединениями?

6. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

К нескольким каплям раствора CoCl_2 в пробирке прилить концентрированный раствор KSCN . Наблюдать изменения цвета раствора вследствие образования комплексной соли $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Разбавить полученный раствор водой. Объяснить изменение его цвета. Написать уравнения реакций. Какое влияние оказывает концентрация раствора на комплексообразование?

7. ГИДРАТНАЯ ИЗОМЕРИЯ АКВАКОМПЛЕКСОВ

Несколько фиолетовых кристалликов $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворить в воде. Наблюдать окраску раствора. Нагреть раствор до изменения окраски. Дать объяснение.

Упражнения и задачи

1) Определить степень окисления и координационное число комплексообразователя в следующих комплексных соединениях и записать их названия:

- | | |
|---|--|
| а) $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ | е) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ |
| б) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$ | ж) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ |
| в) $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ | з) $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{CN})_3]$ |
| г) $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ | и) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3$ |
| д) $\text{H}[\text{Co}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ | |

2. Определить величину и знак заряда комплексных ионов и составить формулы комплексных соединений с приведенным катионом или анионом:

- | | |
|--|--|
| а) $[\text{Bi}^{+3}\text{I}_4]$ | ж) $[\text{Co}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ |
| б) $[\text{Cr}^{+3}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ | з) $[\text{Co}^{+3}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_4]$ |
| в) $[\text{Pd}^{+2}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$ | и) $[\text{Pt}^{+2}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]$ |
| г) $[\text{Fe}^{+3}\text{F}_6]$ | к) $[\text{Ni}^{+2}(\text{CN})_4]$ |
| д) $[\text{Hg}^{+2}(\text{SCN})_4]$ | л) $[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$ |
| е) $[\text{Cr}^{+3}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ | м) $[\text{Cr}^{+3}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]$ |

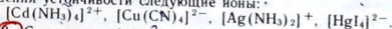
3. Из каких солей можно получить $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? Написать уравнение реакции.

4. Известно, что из раствора комплексной соли $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ нитрат серебра осаждает весь хлор, а из раствора $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ только $\frac{2}{3}$ хлора. Исходя из этого, напишите координационные формулы обоих соединений и уравнения их диссоциации.

5. Какое основание является более сильным: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или комплексное $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$? Почему?

6. Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции между $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, протекающей с образованием осадка $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

7. Пользуясь таблицей констант нестойкости, расположить в порядке повышения устойчивости следующие ионы:

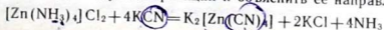


8. Сколько требуется (по объему) 0,1 н. раствора AgNO_3 для осаждения ионов Cl^- из $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, содержащегося в 25 мл 0,1 М раствора его?

9. При добавлении HNO_3 или KCN или металлического цинка в раствор $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ разрушается и образуется новый комплексный ион. Написать уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме и объяснить причину их протекания.

10. Дать анализ химической связи между центральным атомом и лигандами в комплексных ионах $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Каков характер гибридизации орбиталей центрального атома?

11. Рассчитать ΔG_{298}^0 следующей реакции и объяснить ее направленность:



$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]_{(p)}^{2+} &= -536,4 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G_{298}^0 [\text{Zn}(\text{CN})_4]_{(p)}^{2-} &= -1177,3 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G_{298}^0 \text{CN}_{(p)}^- &= -171,6 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G^\# \cdot \text{NH}_3 &= -16,7 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

ХVII. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ

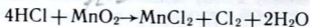
Различают две группы химических реакций: реакции, протекающие без изменения степени окисления, и реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов элементов.

Реакции, идущие с изменением степени окисления, называют *окислительно-восстановительными*.

Изменение степени окисления атомов элементов вызывается или переходом электронов от одних атомов или ионов к другим, или смещением электронов.

В окислительно-восстановительных реакциях всегда изменяется степень окисления атомов элементов, а валентность может меняться или оставаться без изменений.

Так, например, в результате реакции $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ валентность атомов хлора и водорода не изменяется, а степень окисления изменяется. В реакции



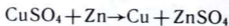
изменяются валентность и степень окисления атомов марганца, изменяется степень окисления атомов хлора, но не изменяется их валентность.

Окисление какого-либо атома в молекуле характеризуется повышением его степени окисления, и, наоборот, восстановление атома — уменьшением его степени окисления.

Вещество, атомы или ионы которого повышают свою степень окисления, называется *восстановителем*.

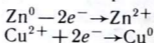
Вещество, атомы или ионы которого понижают свою степень окисления, называется *окислителем*.

Окисление невозможно без протекающего одновременно с ним восстановления, и восстановление одного вещества невозможно без одновременного окисления другого вещества. Примером процессов окисления-восстановления могут служить реакции вытеснения металлов из растворов их солей другими металлами, например:



В этой реакции атомы цинка теряют 2 электрона, в то время как ионы меди (II) приобретают 2 электрона, переходя в электро-нейтральные атомы.

Процесс перемещения электронов можно представить с помощью электронных уравнений (схемы электронного баланса):



В этой реакции атом цинка окисляется, являясь восстановителем, ион же меди восстанавливается и играет роль окислителя.

Восстановителями могут быть: а) *нейтральные атомы всех элементов, кроме атомов фтора и некоторых «инертных» газов.* Наиболее энергичными восстановителями из них являются атомы с малым ионизационным потенциалом;

б) *атомы неметаллов в отрицательной степени окисления;* их восстановительная способность при одинаковой степени окисления возрастает с увеличением условного радиуса иона.

Так, в ряду Cl^- , Br^- , I^- восстановительная активность растет;

в) *атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления,* например Fe^{+2} , Sn^{+2} и др.

Окислителями могут быть: а) *нейтральные атомы неметаллов.* Наиболее сильными окислителями являются атомы элементов главных подгрупп VI и VII групп;

б) *атомы элементов в промежуточной положительной степени окисления;*

в) *атомы элементов в высшей положительной степени окисления.*

Для составления уравнений реакций окисления-восстановления необходимо знать формулы веществ, участвующих и получающихся в результате реакции.

Продукты реакции обычно находят на основании данных опыта. В ряде случаев можно предугадать, какие вещества получатся в результате реакции, исходя из изученных ранее свойств реагирующих веществ. Если реакция протекает в растворе, в ней может принимать участие вода. Вопрос об участии воды в реакции обычно выясняется при составлении уравнения реакции.

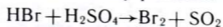
Применяют два метода составления уравнений реакций окисления-восстановления: метод электронного баланса и метод ионно-электронный. В основе обоих методов лежит положение о том, что в окислительно-восстановительных процессах общее число электронов, отдаваемых восстановителем (или оттянутых от него), равно общему числу электронов, присоединяемых окислителем (или приоттянутых к нему).

Для удобства при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций принимают, что происходит не оттяжка, а прием и отдача электронов.

В методе электронного баланса подсчет числа присоединяемых и теряемых электронов производится на основании сравнения величин степеней окисления атомов элементов до и после реакции.

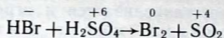
Пример. Составить уравнение реакции между бромоводородом и концентрированным раствором серной кислоты. В результате реакции образуются свободный бром и оксид серы (IV).

Прежде всего записываем схему реакции:

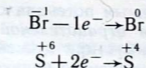


Определяем степень окисления атомов элементов до и после реакции и выясняем, что происходит изменение степени окисления

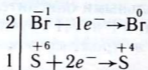
брома и серы:



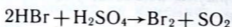
Составляем электронное уравнение:



Подбираем коэффициенты для восстановителя и окислителя. Так как общее число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, принятых окислителем, то на каждый атом S^{+6} должно приходиться два иона брома Br^- :

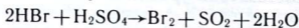


Отсюда следует, что с одной молекулой H_2SO_4 в реакцию вступают две молекулы HBr . Найденные коэффициенты подставляются в схему реакции:



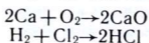
Сравнение обеих частей уравнения показывает, что в левой части имеются четыре атома водорода и два атома кислорода, которые не вошли в правую часть уравнения. Очевидно, в результате реакции образуются еще две молекулы воды.

Составляем уравнение реакции в окончательном виде:

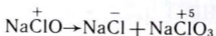


В заключение проверяем правильность уравнения путем подсчета и сравнения числа атомов кислорода в обеих частях уравнения.

Реакции окисления-восстановления можно подразделить на три группы. 1. Реакции межатомного или межмолекулярного окисления-восстановления. Сюда относят такие реакции, в которых обмен электронами происходит между различными атомами, молекулами или ионами, например:

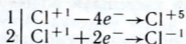


2. Реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования). В этом случае одни и те же атомы, молекулы или ионы играют роль и окислителя, и восстановителя. Например, при реакции



изменяется степень окисления лишь у хлора. Очевидно, атомы Cl^+

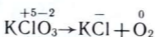
из молекул NaClO будут и отдавать, и принимать электроны:



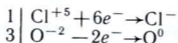
Из приведенной схемы видно, что один атом Cl⁺ является восстановителем, а два других атома Cl⁺ выступают в роли окислителей. Следовательно, всего в элементарном окислительно-восстановительном процессе принимают участие три атома Cl⁺, что соответствует трем молекулам NaClO. В итоге уравнение будет иметь следующий вид:



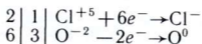
3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Сюда относят реакции, в которых переход электронов происходит внутри одной и той же молекулы. Например, при реакции



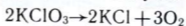
атом Cl⁺⁵ — окислитель — приобрел шесть электронов и превратился в ион Cl⁻, а восстановитель — атом O⁻² — отдал два электрона и превратился в электронейтральный атом кислорода:



Молекула кислорода содержит два атома, следовательно, коэффициенты надо удвоить:



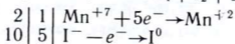
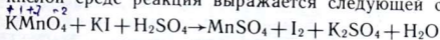
После расстановки коэффициентов получаем:



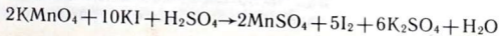
Влияние среды на течение реакций окисления-восстановления.

Во многих случаях окислительно-восстановительные реакции протекают в определенной среде: нейтральной, кислой или щелочной. Кислоты и щелочи расходуются при этом на образование солей и воды.

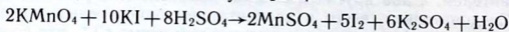
Пример. При взаимодействии перманганата калия с иодидом калия в кислой среде реакция выражается следующей схемой:



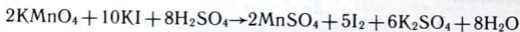
Так как молекулы иода двухатомны, коэффициенты нужно удвоить. Расставляем коэффициенты в уравнении перед формулами окислителя, восстановителя, окисленной и восстановленной форм, а затем сульфата калия:



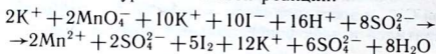
В приведенном здесь уравнении не поставлены коэффициенты перед формулами серной кислоты и воды. Число молекул H_2SO_4 должно соответствовать числу молекул MnSO_4 и K_2SO_4 , образующихся при реакции. Подсчитывая число кислотных остатков в двух молекулах MnSO_4 и шести молекулах K_2SO_4 , определяем, что в реакции участвует восемь молекул H_2SO_4 :



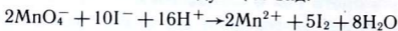
После этого легко установить число образовавшихся молекул воды. Для этого подсчитываем число атомов водорода, обозначенных в левой части уравнения. Получается шестнадцать. Следовательно, перед формулой воды надо поставить коэффициент 8. На образование воды идет кислород, освободившийся при восстановлении KMnO_4 . После подстановки коэффициента перед формулой воды проверяется правильность уравнения путем подсчета атомов кислорода в обеих его частях:



Чтобы лучше уяснить роль кислоты в рассмотренной здесь реакции, составим ионное уравнение этой реакции:

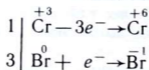
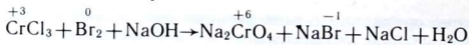


После сокращения оно имеет следующий вид:

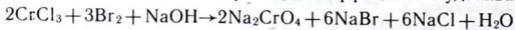


Из этого уравнения видно, что окисление ионов I^- в свободный иод ионами MnO_4^- сопровождается связыванием ионов H^+ в молекулы воды. Следовательно, кислая среда является необходимым условием этой реакции.

Пример. Реакция окисления хлорида хрома (III) бромной водой протекает в щелочной среде:

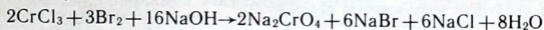


В этой реакции с одной молекулой CrCl_3 взаимодействуют три атома брома, а в результате реакции образуются одна молекула Na_2CrO_4 , три молекулы NaBr и три молекулы NaCl . Поскольку бром находится в виде молекул Br_2 , коэффициенты удваивают:

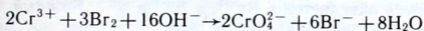


Подсчитывая число атомов натрия в правой части уравнения, находим, что гидроксида натрия в реакции должно участвовать шестнадцать молекул. Тогда число образовавшихся молекул воды будет восемь. После расстановки коэффициентов уравнение прини-

мает следующий вид:



Для выяснения роли щелочи составим ионное уравнение реакции:



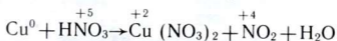
Отсюда видно, что окисление ионов Cr^{3+} в CrO_4^{2-} бромом сопровождается потреблением гидроксид-ионов. Следовательно, реакцию надо проводить в щелочной среде.

В общем случае повышение степени окисления атомов металлов происходит преимущественно в щелочной среде, а понижение степени окисления их — в кислой среде.

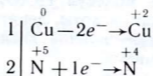
Иногда кислота выступает и в качестве окислителя (или восстановителя), и в качестве солеобразователя.

Число молекул кислоты в реакции будет слагаться из числа молекул кислоты, затраченной на окисление (восстановление), и кислоты, израсходованной на солеобразование. В связи с этим в методику составления уравнений должны быть внесены некоторые добавления. Поясним это на примере.

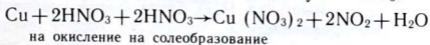
Пример. При взаимодействии меди с концентрированной азотной кислотой реакция выражается следующей схемой:



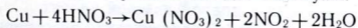
Часть атомов азота из азотной кислоты при этой реакции не изменила степени окисления, т. е. часть азотной кислоты не приняла участия в окислении меди. Эта часть азотной кислоты участвовала в образовании соли, нитрата меди (II). Электронное уравнение:



Таким образом, для окисления одного атома меди расходуется две молекулы HNO_3 . Кроме того, на образование одной молекулы соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ расходуется еще две молекулы HNO_3 :



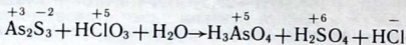
Подсчитываем число атомов водорода в левой части уравнения и определяем, что воды образовалось две молекулы:



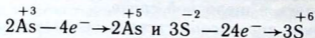
Проверка правильности уравнения производится подсчетом атомов кислорода.

Более сложными бывают реакции, в которых окислению (или восстановлению) подвергаются атомы или ионы не одного, а нескольких элементов в одной молекуле.

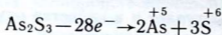
Пример. Реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой выражается схемой:



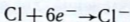
As^{+3} здесь окисляется в As^{+5} , а S^{-2} в S^{+6} . Каждый атом As^{+3} теряет при этом два электрона, а атом S^{-2} теряет восемь электронов. Таким образом, все атомы, образующие молекулы As_2S_3 , отдадут при окислении двадцать восемь электронов:



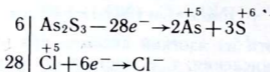
или



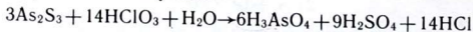
Эти двадцать восемь электронов принимаются атомами Cl^{+5} в хлорноватой кислоте. Атом Cl^{+5} , переходя в ион Cl^- в хлориде калия, принимает шесть электронов:



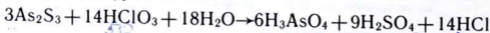
Очевидно, для окисления сульфида мышьяка (III) на каждые шесть молекул As_2S_3 надо двадцать восемь молекул HClO_3 . Составляем схему:



Сократив коэффициенты на 2, получим, что на три молекулы As_2S_3 надо четырнадцать молекул HClO_3 . При этом получается шесть молекул мышьяковой кислоты, девять молекул серной кислоты и четырнадцать молекул соляной кислоты. После расстановки этих коэффициентов получаем:



Чтобы уравнивать число атомов водорода, ставим в левой части уравнения перед формулой воды коэффициент 18. Тогда реакция окисления сульфида мышьяка (III) хлорноватой кислотой изобразится следующим уравнением:

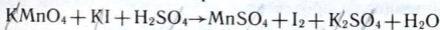


В правильности уравнения реакции можно убедиться путем подсчета атомов кислорода в правой и левой частях.

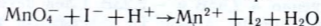
Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций, проходящих в растворах, иногда применяют ионно-электронный метод (метод полуреакций). В его основе лежит составление ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления (частные уравнения) и последующее суммирование их в общее уравнение. При составлении ионной схемы реакции следует

пользоваться правилами составления кратких ионных уравнений: формулы сильных электролитов записывать в виде ионов, а слабых электролитов, газов, осадков — в виде молекул; не вносить в схему ионы, не изменяющиеся в результате реакций.

Пример. Реакция окисления иодида калия в кислой среде с помощью перманганата калия выражается схемой:

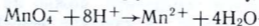


Запишем уравнение этой реакции в краткой ионной форме:



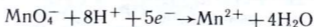
Из уравнения следует, что ион MnO_4^- восстанавливается в ион Mn^{2+} . Опыт показывает, что в кислом растворе атомы кислорода, входящие в состав ионов MnO_4^- , вместе с ионами водорода образуют молекулы воды.

В правильно написанном уравнении реакции отражается сохранение как числа атомов, так и числа электрических зарядов в исходных веществах и продуктах реакции. Поэтому уравнение полуреакции после расстановки коэффициентов будет иметь вид:



окисленная форма	восстанов- ленная форма
---------------------	-------------------------------

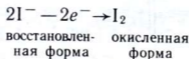
Далее надо, чтобы в полуреакции восстановления MnO_4^- равенство было не только по числу атомов элементов, но и по зарядам. Алгебраическая сумма зарядов ионов слева составляет +7, а справа +2. Поэтому к левой части уравнения допишем $5e^-$:



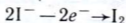
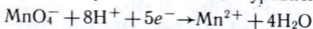
Полуреакция окисления ионов иода:



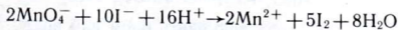
Для уравнения зарядов надо от левой части схемы отнять $2e^-$:



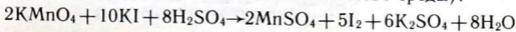
Суммируем уравнения реакций в общее уравнение:



Подставим соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем



и составим уравнение окислительно-восстановительного процесса в молекулярной форме (H_2SO_4 взята в качестве среды):



Для количественной характеристики окислительно-восстановительной активности веществ, находящихся в растворах или соприкасающихся с ними, пользуются величинами электродных или окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 12). Чем меньше алгебраическая величина электродного потенциала, тем активнее данная частица как восстановитель, и наоборот. Например, стандартные потенциалы процессов



равны соответственно $+2,85\text{В}$ и $-2,23\text{В}$. Следовательно, молекула F_2 — сильный окислитель, а ион H^- — сильный восстановитель.

Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно предсказать возможность осуществления и направленность окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительный процесс может протекать в выбранном направлении при условии, если разность потенциалов имеет положительное значение, а следовательно, и ЭДС системы является положительной величиной.

Приведем примеры.

Пример 1. Требуется определить, можно ли использовать для окисления ионов I^- , Br^- , F^- в качестве окислителя ион Fe^{3+} .

Находим в таблице 12 окислительно-восстановительные потенциалы пар:

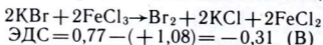
$$\begin{aligned} E^0 2I^-/I_2 &= 0,53 \text{ В}; & E^0 2F^-/F_2 &= 2,85 \text{ В} \\ E^0 2Br^-/Br_2 &= 1,08 \text{ В}; & E^0 Fe^{3+}/Fe^{2+} &= 0,77 \text{ В} \end{aligned}$$

Определяем электродвижущую силу реакции:

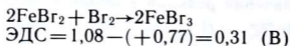
$$\begin{aligned} 2KI + 2FeCl_3 &\rightarrow I_2 + 2KCl + 2FeCl_2 \\ \text{ЭДС} &= E^0 \text{ окислителя} - E^0 \text{ восстановителя} \\ \text{ЭДС} &= 0,77 - (+0,53) = 0,24 \text{ (В)} \end{aligned}$$

Следовательно, реакция возможна с напряжением $0,24 \text{ В}$.

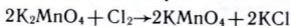
Ионы Br^- и F^- не окисляются ионами Fe^{3+} вследствие того, что ЭДС этих реакций — отрицательная величина. Так,



Наоборот, Br_2 может окислить ионы Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} :



Пример 2. Перманганат калия $KMnO_4$ можно получить окислением манганата калия K_2MnO_4 хлором:



Можно ли вместо хлора применить бром или иод?

Находим электродные потенциалы пар:

$$\begin{aligned} E^0 MnO_4^-/MnO_4^{2-} &= 0,56 \text{ В}; & E^0 2Cl^-/Cl_2 &= 1,36 \text{ В} \\ E^0 2Br^-/Br_2 &= 1,08 \text{ В}; & E^0 2I^-/I_2 &= 0,53 \text{ В} \end{aligned}$$

Вычисляем ЭДС реакций для случаев, когда предполагаемыми окислителями являются: а) хлор, б) бром и в) иод:

$$а) \text{ ЭДС} = 1,36 - (+0,56) = 0,80 \text{ (В)}$$

$$б) \text{ ЭДС} = 1,08 - (+0,56) = 0,52 \text{ (В)}$$

$$в) \text{ ЭДС} = 0,53 - (+0,56) = -0,03 \text{ (В)}$$

Следовательно, для получения KMnO_4 из K_2MnO_4 в качестве окислителей можно использовать только хлор и бром, но нельзя иод.

В приведенных примерах были использованы величины стандартных электродных потенциалов (E^0).

Стандартный электродный потенциал — это потенциал данного электродного процесса при условии, что концентрации в растворе всех участвующих веществ равны единице. В случае, если концентрации веществ не равны единице, рассчитывают соответствующие им величины окислительно-восстановительных потенциалов E :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C^x_{\text{окисл}}}{C^y_{\text{восст}}}$$

где E — искомый электродный потенциал системы, E^0 — стандартный электродный потенциал, n — число передаваемых в электродном процессе электронов, x и y — коэффициенты при окислителе и восстановителе.

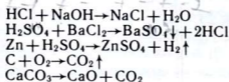
При решении большого количества задач по определению возможности и направленности окислительно-восстановительных реакций следует помнить:

1. *Окислительно-восстановительные реакции протекают в сторону образования менее активных окислителей и восстановителей из более активных.*

2. *Из всех возможных при данных условиях окислительно-восстановительных реакций в первую очередь в большинстве случаев протекает та, ЭДС которой наибольшая.*

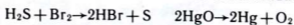
Упражнения

1. Указать, какие из следующих реакций являются окислительно-восстановительными:



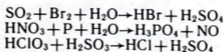
Могут ли быть окислительно-восстановительными реакции разложения, соединения, замещения и обмена?

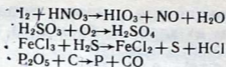
2. Указать, что является окислителем и что восстановителем в реакциях:



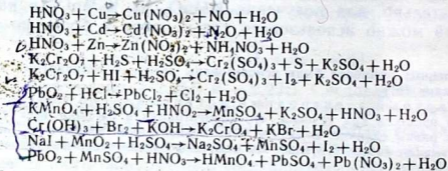
3. Указать, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями и как восстановителями, так и окислителями: K^+ , Cl^- , S^{-2} , S^{+6} , S^{+4} , N^{+3} , N^{+4} , N^{+5} , N^{-3} .

4. Подобрать коэффициенты в приводимых ниже уравнениях и указать окислитель и восстановитель:

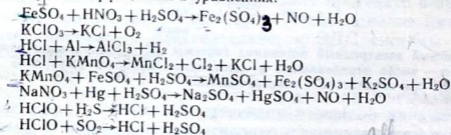




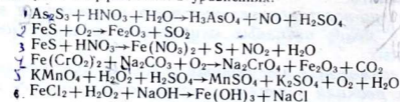
5. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



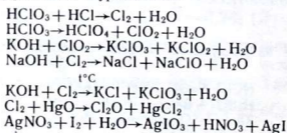
6. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



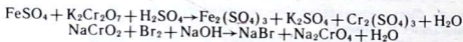
7. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



8. Подобрать коэффициенты в уравнениях:



9. Подобрать коэффициенты в уравнениях следующих реакций, пользуясь ионно-электронным методом:



10. Можно ли восстановить сульфат железа (III) в сульфат железа (II): а) раствором H_2SO_3 ; б) железными опилками?¹

11. Могут ли одновременно находиться в растворе кислоты H_2SeO_3 и HI ?

12. Можно ли $\text{Co}(\text{OH})_2$ окислить пероксидом водорода?

13. Рассчитать эквиваленты и эквивалентные массы серной кислоты для окислительно-восстановительных процессов, происходящих при действии концентрированных ее растворов на Zn , Cu и Mg .

¹ Для ответа на вопросы упражнений 10, 11, 12 воспользоваться таблицей 12, помещенной в приложении.

XVIII. ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВА

Применяемые для работ в лаборатории вещества должны быть достаточно чистыми, ибо истинные свойства индивидуальных веществ проявляются лишь тогда, когда они очищены от примесей, сопутствующих им в природных материалах, а также от загрязнений, попадающих в них в процессе получения. Определить степень чистоты вещества можно, исходя из его состава или из его свойств. Состав вещества определяют с помощью количественного и качественного анализа.

Количественный анализ проверки чистоты вещества может быть проведен различными способами:

1. Определяют процентное содержание отдельных элементов в веществе. Отклонения от величин, вычисленных по формуле, указывают на количество примесей.

2. К определенной массе исходного вещества добавляют какой-либо реагент и находят массу вещества, получающегося в результате реакции, или массу затраченного реагента. Полученные величины сравнивают с вычисленными по уравнению реакции и определяют чистоту исходного продукта.

3. Определяют количественное содержание примесей путем проведения специальных проб. О характере примесей предварительно делают заключение, исходя из природы контролируемого вещества и способа его получения. Чем меньше примесей в исследуемом веществе, тем ближе полученные экспериментальные данные к расчетанным по формулам и уравнениям.

Иногда наличие примесей определяют лишь качественным анализом. В этом случае проводят химические реакции, в результате которых примеси переводят в соединения, легко определяемые по внешним признакам.

Так как всякий анализ связан с некоторыми неточностями в результатах, то отрицательный результат его не дает возможности сделать вывод о полном отсутствии загрязнения в испытуемом образце. Каждый метод анализа характеризуется определенной чувствительностью. Поэтому можно лишь говорить о содержании в образце примесей меньше определенной величины.

Каждое чистое вещество имеет определенные физические свойства: цвет, температуру плавления, температуру кипения, плотность и др., поэтому чистоту вещества можно определить, изучая эти свойства. Наиболее подходящими для оценки чистоты вещества являются те свойства, которые могут быть оценены количественно. Полученные величины сравнивают с данными таблиц для испытуемого вещества. На практике чаще всего определяют температуру плавления, температуру кипения и плотность. Примеси большей частью понижают температуру плавления, и последняя не остается постоянной от начала плавления до полного расплавления вещества, как в случае чистого вещества. Температура кипения жидкости при наличии примесей повышается и не остается при кипении по-

стоянной, как в случае чистой жидкости. Плотность вещества в присутствии примесей также отличается от таковой для чистого вещества.

Очистку веществ от примесей производят различными методами. Выбор этих методов определяется свойствами веществ и областью их применения.

Наиболее распространенными методами очистки являются для твердых веществ перекристаллизация и возгонка (сублимация), для жидкостей — фильтрование и перегонка (дистилляция), для газов — поглощение примесей различными веществами.

Перекристаллизация состоит в растворении кристаллического вещества в соответствующем растворителе с последующим выделением кристаллов этого же вещества из раствора. Для неорганических веществ растворителем чаще всего является вода.

Метод перекристаллизации основан на том, что растворимость веществ изменяется с температурой. Если растворимость вещества значительно уменьшается с понижением температуры (KNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), то перекристаллизацию производят охлаждением горячих концентрированных растворов. В случае небольшого изменения растворимости с температурой (NaCl) раствор сначала упаривают, а затем охлаждают.

Выделяющиеся кристаллы содержат меньше примесей, чем исходные, так как при охлаждении маточный раствор бывает насыщенным относительно основного вещества и ненасыщенным по отношению к примесям.

При медленном понижении температуры образуются крупные кристаллы. Рост их сопровождается «захватыванием» незначительных количеств маточного раствора, содержащего примеси других веществ. При быстром охлаждении получают мелкие кристаллы, почти свободные от примесей.

Приведем примеры расчета для очистки веществ методом перекристаллизации.

Пример. Сколько граммов нитрата калия необходимо взять для получения 50 г чистой соли, если перекристаллизация будет проводиться между 80 и 20 °С. Какой объем воды требуется, чтобы потеря соли была наименьшей?

Решение. По таблице растворимости (табл. 5) находим растворимость нитрата калия при 80 и 20 °С. Она соответственно равна 168,8 и 31,6 г. Следовательно, при охлаждении от 80 и 20 °С раствора, содержащего в 100 г воды 168,8 г нитрата калия, выделится $168,8 - 31,6 = 137,2$ (г) соли.

Массу нитрата калия, необходимую для получения 50 г соли, находим из пропорции:

$$\frac{137,2}{50} = \frac{168,8}{x}; \quad x = \frac{50 \cdot 168,8}{137,2} = 61,5 \approx 62 \text{ (г)}$$

Объем воды, в котором должна быть растворена эта навеска, чтобы образовался насыщенный раствор, находим из пропорции:

$$\frac{168,8}{61,5} = \frac{100}{x}; \quad x = \frac{61,5 \cdot 100}{168,8} = 36,43 \approx 36 \text{ (мл)}$$

Следовательно, для получения 50 г чистого нитрата калия потребуется 62 г соли и 36 мл воды.

Возгонка, или сублимация, — переход вещества при нагревании из твердого состояния непосредственно (т. е. без плавления) в пар. Метод очистки веществ возгонкой может быть применен к таким твердым веществам, которые при нагревании, не плавясь, переходят в пар, а при охлаждении вновь образуют кристаллы, уже свободные от нелетучих примесей. Часто возгонку проводят в присутствии веществ, которые вступают в химическое взаимодействие с примесями.

Жидкость от взвешенных в ней веществ отделяют фильтрованием (рис. 47, 48), а от растворенных — перегонкой, или дистилляцией.

Метод очистки вещества перегонкой основан на испарении жидкости при нагревании с последующей конденсацией образовавшихся паров.

Очистка газообразных веществ от примесей заключается в том, что поток газа пропускают через поглотительные сосуды (рис. 57—59), содержащие твердые или жидкие поглотители. Процесс очистки газа включает высушивание, удаление воздуха и специфических примесей, образующихся в процессе получения газа.

Практически абсолютно чистых веществ не существует. Но масса примесей в отдельных образцах может быть различной.

Для вырабатываемых химической промышленностью продуктов применяют специальные наименования, обозначающие ту или иную степень их чистоты. Продукт, содержащий большую массу примесей, называют техническим. По мере его очистки получают следующие торговые сорта: «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч. д. а.), «химически чистый» (х. ч.).

Для реактивов каждой из этих категорий установлено определенное содержание примесей (в %), допускаемое Государственным общесоюзным стандартом (ГОСТ).

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Барометр. 3) Термометр (до 150 °С с точностью до 0,1 °С). 4) Прибор для определения температуры плавления по рисунку 88 (штатив с кольцом и лапкой, термометр до 150 °С, стакан емкостью 500 мл, кольцеобразная мешалка из проволоки, капилляры, резиновое кольцо). 5) Установка для перегонки жидкостей по рисунку 87 (штатив с кольцом и лапкой, штатив с лапкой для холодильника, колба Вюрца, коническая колба емкостью 100 мл, аллонж, асбестовая сетка, три пробки). 6) Прибор для определения чистоты карбида кальция по рисунку 90 (2 штатива с лапками, длинногорлая колба, закрытая пробкой с газоотводной трубкой, кристаллизатор, цилиндр емкостью 250 мл, воронка с длинной трубкой). 7) Аппарат Киппа, заряженный для получения оксида углерода (IV). 8) Воронка для горячего фильтрования. 9) Воронка Бюхнера. 10) Колба Бунзена. 11) Сушильный шкаф. 12) Пикнометр. 13) Фарфоровая ступка с пестиком. 14) Мерный цилиндр емкостью 100 мл. 15) Промывалки (2 шт.). 16) Хлоркальциевые трубки (2 шт.). 17) Стаканы емкостью 100 мл (2 шт.). 18) Фарфоровая чашка. 19) Воронка. 20) Штатив с пробирками. 21) Горелка. 22) Часовые стекла (2 шт.). 23) Стеклянная палочка. 24) Стеклянные капилляры.

Реактивы и материалы. 1) Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$. 2) Иод. 3) Оксид кальция

CaO. 4) Иодид калия KI. 5) Сульфат меди (II) безводный CuSO_4 . 6) Нитрат кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 7) Карбид кальция CaC_2 . 8) Свинец или цинк (гранул.). 9) Спирт этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 10) Глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. 11) Фильтровальная бумага.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (2 н.). 2) Соляная кислота HCl (конц. и 20%-ная). 3) Хлорид натрия NaCl (насыщ.). 4) Сульфат меди (II) (0,5 н.) CuSO_4 . 5) Хлорид бария BaCl_2 (2 н.). 6) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.).

А. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

1. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДИХРОМАТА КАЛИЯ

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ часто содержит примесь сульфата калия, от которого он может быть очищен перекристаллизацией.

Взвесить на теххимических весах 9 г дихромата калия и высыпать в химический стакан. Рассчитать, какой объем воды надо прибавить, чтобы получить насыщенный при 80°C раствор. Отмерить мерным цилиндром воду и вылить ее в стакан с навеской дихромата калия. Нагреть стакан с приготовленной смесью до кипения, помешивая раствор стеклянной палочкой. Если в полученном растворе есть нерастворимые примеси, то его надо профильтровать, пользуясь воронкой для горячего фильтрования (рис. 48). Горячий раствор охладить, поместив стакан с раствором в чашку с холодной водой. Измерить температуру охлажденного раствора. Образующиеся кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера (рис. 49), высушить между двумя листами фильтровальной бумаги и поставить на 30—40 мин в сушильный шкаф, нагретый до 100°C . После охлаждения полученный дихромат взвесить. Определить выход в процентах от теоретического.

Исследовать маточный раствор и очищенную соль на присутствие в них сульфата калия. При этом к полученным растворам, кроме реактива на ион SO_4^{2-} , прибавить по 1—2 капли соляной кислоты. (Соляная кислота добавляется для того, чтобы вместе с сульфатом бария не выпал в осадок дромат бария.)

Сделать заключение о степени очистки дихромата калия методом перекристаллизации.

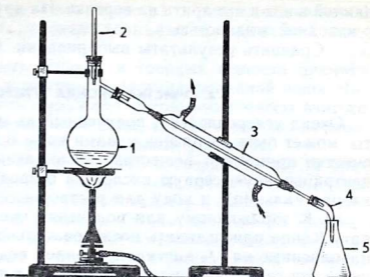
2. ВОЗГОНКА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Иод часто содержит влагу и такие соединения, как хлорид иода (I) ICl , бромид иода (I) IBr , хлорид иода (III) ICl_3 и др. Для того чтобы очистить его от этих примесей, возгонку проводят в присутствии оксида кальция и иодида калия.

Отвесить на весах 1 г кристаллического иода, 0,1 г иодида калия и 0,5 г оксида кальция. Положить все эти вещества в фарфоровую чашку и перемешать стеклянной палочкой. Накрыть чашку конической колбой, наполненной на $1/3$ холодной водой. Чашку поставить на асбестовую сетку и осторожно нагреть.

Рис. 87. Установка для перегонки жидкостей:
 1 — колба Вюрца; 2 — термометр; 3 — холодильник; 4 — аллонж; 5 — колба-приемник.



Возогнаные кристаллы иода собрать с наружной стенки дна колбы стеклянной палочкой и взвесить. Рассчитать процент выхода иода.

3. ПЕРЕГОНКА ВОДЫ (ДИСТИЛЛЯЦИЯ)

Различают три способа перегонки жидкостей: под нормальным давлением, под уменьшенным давлением и с водяным паром.

Перегонкой под нормальным давлением пользуются в тех случаях, когда перегоняемые вещества при нагревании не претерпевают каких-либо изменений или когда очищаемые жидкости имеют не слишком высокую температуру кипения.

Собрать прибор для перегонки воды по рисунку 87¹. Прибор состоит из колбы Вюрца, холодильника и приемника. В колбу Вюрца налить $\frac{1}{3}$ ее объема водопроводной воды и добавить небольшой объем раствора медного купороса. Для создания равномерного кипения очищаемой жидкости в колбу поместить несколько стеклянных капилляров, запаянных с одного конца. Укрепить колбу лапкой на штативе, под дно колбы подвести кольцо с асбестированной сеткой. В другом штативе укрепить холодильник. Отводную трубку колбы соединить с холодильником так, чтобы она входила в него на 4—5 см (считая от пробки). Заполнить холодильник водой. Закрывать колбу пробкой, в которую вставлен термометр, таким образом, чтобы ртутный шарик его был немного ниже уровня отводной трубки колбы. Когда весь прибор собран, тщательно проверить, хорошо ли подобраны пробки и правильно ли стоит термометр. Только тогда подставить приемник для дистиллята и нагреть раствор до кипения. Отогнать 5—10 мл воды. Ознакомиться с ее свойствами. Для этого налив на часовое стекло несколько капель полученной дистиллиро-

¹ Для перегонки легковоспламеняющихся и высококипящих жидкостей нагрев колбы проводят на водяной, масляной или песчаной бане (рис. 9).

ванной воды и выпарить на горелке. На другом стекле сделать то же с исходной жидкостью.

Сравнить результаты выпаривания. Сделать выводы.

4. ОЧИСТКА ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)

Оксид углерода (IV), полученный из мрамора и соляной кислоты, может быть загрязнен парами воды и хлороводородом. Для его очистки применяют вещества, поглощающие воду (например, концентрированную серную кислоту и безводные сульфат меди (II) и хлорид кальция), и воду для растворения хлороводорода.

а) К заряженному для получения оксида углерода (IV) аппарату Киппа присоединить последовательно две промывные склянки, наполненные на $\frac{1}{3}$ дистиллированной водой (рис. 65). Пропускать через эти склянки оксид углерода (IV) в течение 8—10 мин с такой скоростью, чтобы можно было считать пузырьки газа, проходящие через воду. Исследовать раствор промывных склянок на содержание соляной кислоты. Для этого из каждой склянки взять по 2—3 мл жидкости в пробирки, прибавить по несколько капель раствора азотной кислоты (азотная кислота добавляется для того, чтобы предупредить выпадение нерастворимого в воде карбоната серебра) и 1—2 мл раствора нитрата серебра. Появление белого осадка хлорида серебра свидетельствует о загрязнении оксида углерода (IV) хлороводородом.

В какой из промывных склянок содержится больше хлороводорода?

б) К аппарату Киппа присоединить последовательно две хлоркальциевые трубки (рис. 59), наполненные обезвоженным сульфатом меди (II). В течение 10 мин пропускать оксид углерода (IV). Что наблюдается? Какую роль выполняет сульфат меди (II)? Каким образом получить чистый сухой оксид углерода (IV)?

Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Плотностью вещества называют отношение массы тела к его объему:

$$\rho = \frac{m}{V},$$

где ρ — плотность, m — масса, V — объем тела. В системе СИ плотность выражается в килограммах на кубический метр. В лабораторной практике чаще всего массу вещества выражают в граммах, объем в кубических сантиметрах, а для растворов — в миллилитрах. Поэтому используют размерность плотности в граммах на кубический сантиметр или на миллилитр (г/см^3 или г/мл). Для перевода в систему СИ (кг/м^3) требуется значение плотности (г/см^3) умножить на 10^{-3} .

Отношение плотности данного вещества к плотности другого вещества при определенных условиях называют относительной плотностью.

Относительную плотность жидких и твердых веществ принято определять по отношению к плотности дистиллированной воды. Чаще относительную плотность выражают отношением массы взятого вещества к массе дистиллированной воды, взятой в том же объеме, что и вещество при определенных постоянных условиях.

Для определения плотности жидкостей и твердых веществ применяют небольшой стеклянный сосуд, называемый пикнометром. Пикнометры бывают различного устройства. Простейший представляет собой маленькую мерную колбу. Объем пикнометра находят взвешиванием его с водой. При точных измерениях перед взвешиванием пикнометр помещают в термостат с определенной температурой и при расчетах вводят температурную поправку на отклонение плотности воды от единицы.

а) Определение относительной плотности жидкости

Ход работы

1. Взвесить сухой и чистый пикнометр. Данные записать.
2. Налить в пикнометр исследуемую жидкость (спирт, глицерин и т. п.) до метки и снова взвесить.
3. Вылить взвешенную жидкость, несколько раз ополоснуть пикнометр дистиллированной водой, заполнить пикнометр до метки дистиллированной водой и взвесить.

Все взвешивания проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Плотность определяют при некоторой известной температуре, обычно при 20 °С. При этой же температуре определяют массу воды и пикнометра.

Форма записи наблюдений и расчетов

1. Масса пустого пикнометра.
2. Масса пикнометра с исследуемой жидкостью.
3. Масса пикнометра с дистиллированной водой.

Обработка результатов

1. Вычислить массу воды m_1 .
2. Вычислить массу исследуемой жидкости m_2 .
3. Вычислить относительную плотность жидкости ρ .

б) Определение плотности металла

В предварительно взвешенный сухой и чистый пикнометр насыпать немного гранулированного свинца (цинка) и взвесить. Затем, не вынимая свинца, заполнить пикнометр водой, как указано в предыдущей работе, и снова взвесить. После этого вылить воду, удалить свинец, промыть пикнометр и, наполнив его водой, опять взвесить.

Форма записи наблюдений и расчетов

1. Масса пикнометра.
2. Масса пикнометра со свинцом.
3. Масса пикнометра со свинцом и водой.
4. Масса пикнометра с водой.

Обработка результатов

1. Вычислить массу свинца m_1 .
2. Вычислить массу воды m_2 .
3. Вычислить массу воды в объеме пикнометра, не заполненного свинцом, m_3 .

4. Вычислить объем свинца V .
5. Вычислить плотность свинца ρ .

Полученный результат сравнить с величиной плотности металла, найденной в справочнике.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Собрать установку по рисунку 88. Тонко растереть в ступке кристаллогидрат нитрата кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и заполнить им кончик тонкостенного запаянного с одной стороны капилляра. Капилляры заполнять следующим образом: на часовое стекло насыпать немного нитрата кобальта (II) и погрузить в него открытый конец капилляра, который частично при этом заполняется веществом. Затем капилляр опустить заплавленным концом вниз в вертикально поставленную на стол стеклянную трубку. При ударе капилляра о стол содержимое его перемещается к заплавленному концу. Таким образом плотно набить капилляр веществом. Затем прикрепить капилляр резиновым кольцом к термометру, как ука-

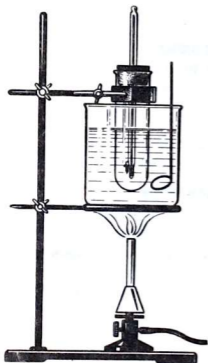


Рис. 88. Прибор для определения температуры плавления.



Рис. 89. Укрепление капилляра с веществом при определении температуры плавления.

зано на рисунке 89. Термометр поместить в пробку с прорезью и вставить в сухую пробирку, которая служит «воздушной муфтой», предотвращающей возможность перегрева. Пробирку укрепить в штативе и погрузить в стакан с водой. Медленно нагревать воду в стакане, перемешивая ее все время кольцеобразной мешалкой, и наблюдать за состоянием вещества в капилляре. Когда его содержимое станет прозрачным, отметить показание термометра. Это и будет температура плавления вещества.

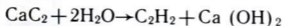
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ВОДЫ

Для определения температуры кипения воды удобно пользоваться колбой Вюрца. На дно сухой колбы налить небольшой объем воды, бросить в нее для равномерного кипения кусочек пемзы или кусочки капилляров, запаянных с одного конца. Горло колбы закрыть пробкой, в которую вставить термометр так, чтобы шарик с ртутью не соприкасался с жидкостью, но весь омывался ее парами (рис. 87, левая часть рисунка). Нагревать воду в колбе на малом огне до тех пор, пока из отводной трубки колбы пойдет слабая струя пара. Через несколько минут после начала кипения отметить температуру и прекратить нагревание. Отметить давление по барометру. После охлаждения сосуда определение температуры кипения воды повторить. Результат сравнить с температурой кипения воды, приведенной в таблице:

Атмосферное давление, кПа	97,3	98,64	99,97	101,3	102,6	103,9
Температура кипения воды, °С	98,8	99,3	99,6	100,0	100,4	100,7

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ КАРБИДА КАЛЬЦИЯ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для определения чистоты карбида кальция используют реакцию его с водой:



Выделяющийся при реакции ацетилен собирают над насыщенным водным раствором хлорида натрия (так как ацетилен несколько растворим в воде) и измеряют его объем. По объему ацетилена и навеске карбида кальция определяют степень чистоты CaC_2 .

Собрать прибор по рисунку 90. Наполнить кристаллизатор (наполовину) и цилиндр (полностью) насыщенным раствором хлорида натрия. Закрыть цилиндр пробкой или стеклянной пластинкой и опрокинуть в кристаллизатор. Прибор, состоящий из длинногорлой колбы с газоотводной трубкой, проверить на герметичность. Влить в колбу через воронку с длинной трубкой 10 мл дистиллированной воды (не смачивать стенок горла колбы). Взвесить на теххимических весах кусочек карбида кальция и массу его записать в тетрадь. Укрепить колбу горизонтально в лапке штатива. Поместить

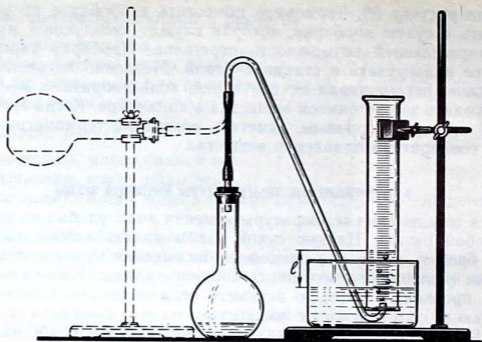


Рис. 90. Прибор для определения степени чистоты карбида кальция.

навеску карбида кальция в горло колбы, быстро закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой подвести под цилиндр. Ссыпать кусочки карбида кальция в воду. Наблюдать за происходящим процессом. Выделяющийся ацетилен собрать в цилиндре. По окончании реакции вынуть газоотводную трубку из кристаллизатора, измерить с помощью линейки расстояние от уровня жидкости в кристаллизаторе до уровня ее в цилиндре. Определить объем ацетилена. Отметить температуру воздуха и атмосферное давление. Результаты опыта оформить в виде таблицы:

Масса CaC_2 , г	Объем ацетилена, мл	Высота l , мм	Барометрическое давление p , кПа	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление пара раствора h , кПа

Обработка результатов

1. Пользуясь уравнением газового состояния, привести найденный объем ацетилена к нормальным условиям, имея в виду, что газ собирается над насыщенным раствором хлорида натрия, V_1 . Давление пара h (кПа) над насыщенным раствором хлорида натрия при температуре (t , $^{\circ}\text{C}$):

$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кПа}$	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кПа}$	$t, ^\circ\text{C}$	$h, \text{кПа}$
16	1,372	19	1,652	22	1,999
17	1,466	20	1,759	23	2,119
18	1,559	21	1,879	24	2,252
				25	2,286

2. По уравнению реакции взаимодействия карбида кальция с водой вычислить объем ацетилена, который выделяется при взаимодействии с водой данной навески карбида кальция, V_2 .

3. Вычислить процентное содержание CaC_2 в исходном веществе.

Упражнения и задачи

1. На каких свойствах веществ основан метод перекристаллизации?
2. Почему при перекристаллизации хлорида натрия надо уменьшать объем насыщенного раствора выпариванием?
3. Какую массу дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и воды надо взять для того, чтобы при перекристаллизации получить 20 г чистой соли, если перекристаллизация будет проводиться между 80 и 10 $^\circ\text{C}$ (табл. 5)?
4. При охлаждении насыщенного при 100 $^\circ\text{C}$ раствора до 10 $^\circ\text{C}$ выделилось 9,3 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Определить объем воды и массу соли, взятые для перекристаллизации (табл. 5).
5. Какую роль при возгонке иода играют оксид кальция CaO и иодид калия KI ? Написать уравнения реакций.
6. При испытании взятого вещества методом химического разложения выделяется ацетилен. Над какой жидкостью его следует собирать?
7. Определить степень чистоты карбида кальция, если при взаимодействии 4,4 г его с водой образовалось 1,5 л ацетилена (измеренного при н. у.).
8. Определить процентное содержание примесей в мраморе, если из 118 г его при разложении выделились 25 л оксида углерода (IV), объем которого был измерен при 17 $^\circ\text{C}$ и 103,9 кПа. ✓

ХИМ. ВОДОРОД

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома водорода.
2. Объяснить положение водорода в периодической системе Д. И. Менделеева.
3. Составить молекулярную формулу и энергетическую диаграмму молекулы водорода, пользуясь методом молекулярных орбиталей. Объяснить прочность молекулы водорода.
4. Указать способы получения и собирания водорода в лаборатории. Написать соответствующие уравнения реакций.
5. Перечислить физические свойства водорода.
6. Каковы химические свойства водорода? Написать соответствующие уравнения реакций.
7. В чем состоит различие в природе химической связи в водородных соединениях металлов и неметаллов?
8. Охарактеризовать окислительно-восстановительные свойства гидридов металлов и водородных соединений неметаллов.
9. Каково отношение к воде гидридов металлов и водородных соединений неметаллов?
10. Объяснить причину восстановительного действия водорода при взаимодействии его с оксидами металлов.

Приборы и посуда. 1) Газометр, наполненный кислородом. 2) Аппарат Киппа, заряженный для получения водорода. 3) Штатив с лапкой. 4) Горелка. 5) Пробирка с пробкой и трубкой с оттянутым концом. 6) Стеклянные цилиндры емкостью 100—200 мл (3 шт.). 7) Кристаллизатор. 8) стакан емкостью 50—100 мл. 9) Стеклянные пластинки (3 шт.). 10) Штатив с пробирками. 11) Полотенце.

Реактивы и материалы. 1) Цинк (гранул.), не содержащий мышьяка. 2) Алюминий (стружка). 3) Оксид меди (II) CuO .

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (1:5). 2) Гидроксид натрия NaOH 10%-ный. 3) Перманганат калия KMnO_4 (0,1 н.).

Правила работы с водородом

При опытах с водородом нельзя поджигать водород, выходящий из прибора, не убедившись предварительно в его чистоте, иначе внутри прибора может произойти взрыв и разорвать его.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛА НА КИСЛОТУ

Собрать прибор, состоящий из пробирки с пробкой, через которую проходит стеклянная трубка с оттянутым концом (рис. 91). Положить в пробирку несколько кусочков цинка и прилить на $\frac{1}{3}$ пробирки разбавленной H_2SO_4 . Плотнo вставить пробку с оттянутой трубкой и укрепить пробирку вертикально в зажиме штатива. Наблюдать выделение газа.

Убедиться, что выходящий через трубку водород не содержит примеси воздуха. Для этого надо на газоотводную трубку надеть перевернутую вверх дном пробирку, через полминуты снять и, не переверачивая, поднести к пламени горелки. Если в пробирку поступил чистый водород, он загорается спокойно (при загорании слышен слабый звук). При наличии в пробирке с водородом примеси воздуха происходит небольшой взрыв, сопровождающийся резким звуком. В этом случае испытание газа на чистоту следует повторить, взяв чистую пробирку. Убедившись, что из прибора идет чистый водород, зажечь его у отверстия оттянутой трубки.

Поддержать над пламенем водорода сухую пробирку. Какое вещество образуется в результате горения водорода? Написать уравнения реакций получения и горения водорода.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛА НА ЩЕЛОЧЬ

В пробирку прибора, описанного в предыдущем опыте, всыпать немного алюминиевых стружек и налить 2—3 мл раствора гидроксида натрия. Наблюдать выделение газа. Если реакция идет медленно, осторожно подогреть. Закрывать пробирку пробкой с оттянутой трубкой и, убедившись в полноте вытеснения воздуха из пробирки (как в предыдущем опыте), поджечь выделяющийся газ. Написать уравнения реакций.

3. ПЕРЕЛИВАНИЕ ВОДОРОДА

Методом вытеснения воздуха наполнить цилиндр (или пробирку) водородом из аппарата Киппа (рис. 53, 56, б). Затем медленно переливать водород в другой цилиндр (несколько меньшего размера), перевернутый вверх дном. Поднося осторожно к огню поочередно оба цилиндра, установить, в каком из них больше водорода. Объяснить наблюдаемые явления.

4. ВЗРЫВ ГРЕМУЧЕГО ГАЗА

Небольшой цилиндр (или пробирку, на которой карандашом по стеклу нанесены деления) наполнить доверху водой и, закрыв стеклянной пластинкой, опрокинуть в кристаллизатор с водой. Наполнить цилиндр на $\frac{1}{3}$ кислородом (из газометра) и на $\frac{2}{3}$ водородом (из аппарата Киппа) методом вытеснения воды (рис. 55, 56, з). Вынуть цилиндр из кристаллизатора, держа его вверх дном и закрыв предварительно его отверстие под водой стеклянной пластинкой. *Обернуть цилиндр полотенцем и, открыв отверстие, осторожно поднести его к пламени горелки.* Объяснить наблюдаемые явления.

5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ ОКСИДА МЕДИ (II)

Собрать прибор (рис. 92), состоящий из аппарата Киппа, сухой пробирки, укрепленной в лапке штатива. В пробирку положить небольшое количество оксида меди (II) и укрепить ее в штативе в слегка наклонном положении с несколько приподнятым дном. Водород, идущий из аппарата Киппа, проверить на чистоту, как

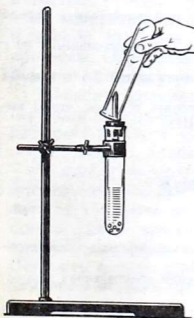


Рис. 91. Прибор для получения водорода.

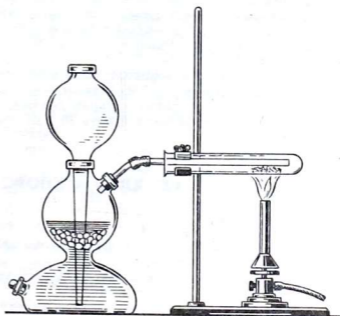


Рис. 92. Восстановление оксида меди (II) водородом.

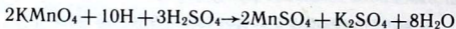
в опыте 1. Убедившись в чистоте водорода, газоотводную трубку от аппарата Киппа поместить в пробирку и пропускать водород над оксидом меди (II) сначала при комнатной температуре, а затем подогревая пробирку с оксидом меди (II) горелкой.

Наблюдать изменения, происходящие с оксидом меди (II), и выделение капель на стенках пробирки. Когда весь оксид меди (II) прореагирует, прекратить нагревание и дать содержимому пробирки охладиться в токе водорода. Объяснить наблюдаемые явления и написать уравнение реакции.

6. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРМАНГАТА КАЛИЯ АТОМНЫМ ВОДОРОДОМ (В МОМЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ)

В разбавленный раствор серной кислоты добавить несколько капель раствора перманганата калия и налить смесь в две пробирки. В одну из них бросить кусочек цинка, в другую пропустить водород из аппарата Киппа. Сравнить скорость изменения цвета раствора в пробирках. Объяснить разницу в скорости изменения цвета.

Уравнение реакции восстановления перманганата калия атомным водородом:



Упражнения и задачи

1. Почему температура пламени гремучего газа выше, чем температура пламени водорода, горящего на воздухе?
2. Привести примеры, показывающие отличие химической активности молекулярного и атомного водорода.
3. Сколько граммов воды получится при взрыве 6 л гремучего газа (при н. у.)?
4. Какой газ и какая его масса не полностью войдет в реакцию при взрыве смеси, состоящей из 0,36 г водорода и 3,26 г кислорода?
5. Сколько граммов цинка надо взять, чтобы при взаимодействии с серной кислотой получить 5,6 л водорода (при н. у.)?
6. Сколько литров водорода (при н. у.) потребуется для восстановления 20 г оксида меди (II)?
7. Сколько литров водорода выделится при разложении водой 5,5 г гидрида кальция при температуре 17 °С и давлении 101,3 кПа?
8. Какая масса гидрида кальция должна прореагировать с водой, чтобы выделившимся водородом восстановить 20 г оксида меди (II)?

XX. ХЛОР И ХЛОРОВОДОРОД

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома хлора и схему распределения электронов по атомным орбиталям.
2. Указать тип связи, ковалентность и степень окисления атомов хлора в молекуле хлора.
3. Какие степени окисления проявляет атом хлора в соединениях? Привести примеры соединений.
4. Определить, можно ли получить из концентрированного раствора соляной кислоты хлор (табл. 12), используя в качестве окислителей FeCl_3 , PbO_2 ?

5. Составить молекулярные формулы хлоридов элементов III периода. Указать тип химической связи и химические свойства соединений.

6. Почему для получения хлороводорода сульфатным способом необходимо использовать твердый хлорид и концентрированный раствор серной кислоты? Написать уравнение реакции.

7. Сравнить строение молекул и свойства водородных соединений фтора и хлора. В чем заключается их сходство и различие?

8. Написать уравнения реакций, характеризующих восстановительные свойства концентрированной соляной кислоты.

Приборы и посуда. 1) Аппарат Киппа, заряженный для получения водорода. 2) Прибор для получения хлора (рис. 93, колба Вюрца, капельная воронка, две промывалки, стакан). 3) Щипцы тигельные. 4) Нож. 5) Штативы с кольцом и лапками. 6) Штатив с пробирками. 7) Банки с крышками (две из них с небольшим количеством песка) для собирания хлора. 8) Газоотводная трубка с пробкой. 9) Кристаллизатор. 10) Горелка. 11) Ложечка для сжигания веществ в газах. 12) Пипетка. 13) Стеклянная палочка.

Реактивы и материалы. 1) Оксид марганца (IV) MnO_2 . 2) Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$. 3) Перманганат калия $KMnO_4$. 4) Оксид кальция CaO . 5) Карбонат кальция $CaCO_3$. 6) Хлорид натрия $NaCl$. 7) Скипидар. 8) Медь (тонкая медная проволочка). 9) Железо (порошок). 10) Сурьма (порошок). 11) Натрий металлический. 12) Фосфор (красный). 13) Цинк (гранул.). 14) Индикаторная бумага. 15) Фильтровальная бумага. 16) Вата. 17) Лед. 18) Песок. 19) Пробки.

Растворы. 1) Соляная кислота ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота (2 н. и $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 3) Гидроксид натрия (2 н. и 40%-ный). 4) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1 н.). 5) Водный раствор лакмуса. 6) Индиго. 7) Фиолетовые чернила. 8) Аммиак водный. 9) Сероводородная вода H_2S . 10) Сульфат хрома (III) $Cr_2(SO_4)_3$ (0,5 н.). 11) Гидроксид калия KOH (2 н.).

Все работы с хлором и хлороводородом проводить в вытяжном шкафу!

1. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА

а) В три пробирки насыпать понемногу следующих веществ: в первую — оксида марганца (IV), во вторую — дихромата калия, в третью — перманганата калия. В каждую пробирку прилить по 1 мл концентрированной HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Содержимое первой и второй пробирок слегка подогреть. Наблюдать происходящие процессы. Определить выделяющийся газ по цвету (на фоне белой бумаги) и запаху (*соблюдать осторожность!*).

Написать уравнения реакций получения хлора, составить схемы перехода электронов в этих реакциях. Чем являются в проведенных реакциях MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$?

б) Собрать прибор по рисунку 93 для получения хлора.

В колбу насыпать $KMnO_4$, в капельную воронку налить концентрированную HCl . Слегка приоткрывая кран воронки, приливать по каплям концентрированную HCl в колбу Вюрца. Выделяющимся газом наполнить пять банок и закрыть их стеклянными пластинками (на дно двух банок насыпать небольшой слой песка). Оставить сосуды для следующих опытов. По окончании работы с прибором газоотводную трубку опустить в стакан с концентрированным раствором щелочи.

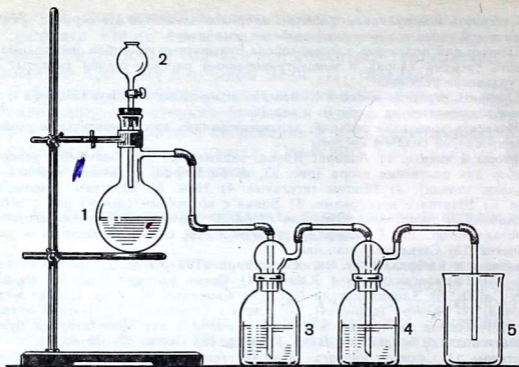


Рис. 93. Прибор для получения хлора:

1 — колба Вюрца; 2 — капельная воронка; 3, 4 — промывные склянки;
5 — сосуд для собирания хлора.

В промывную склянку 3 наливают воду (для очистки хлора от примеси хлороводорода), в промывную склянку 4 наливают концентрированную серную кислоту (для осушения газа).

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С МЕТАЛЛАМИ

а) Накалить в пламени горелки пучок тонких медных проволок и тотчас опустить их в сосуд с хлором. Что происходит? После остывания сосуда налить в него немного воды и взболтать. Каков цвет полученного раствора? Написать уравнение реакции.

б) В железной ложечке сильно нагреть немного порошка железа и понемногу высыпать в сосуд с хлором, на дно которого насыпан небольшой слой песка. Наблюдать взаимодействие железа с хлором. Написать уравнение реакции.

в) Небольшое количество свежерастертого порошка сурьмы постепенно всыпать с листа бумаги в банку с хлором. Что наблюдается? Какой состав получающихся хлоридов сурьмы? Написать уравнения реакций.

г) Отрезать небольшой кусочек металлического натрия (величиной с горошину), отжать его фильтровальной бумагой для удаления следов керосина, расплавить в железной ложечке и внести в сосуд с хлором, на дне которого насыпан небольшой слой песка. Что происходит? Составить уравнение реакции.

Выписать формулы полученных хлоридов, сравнить условия их получения. Какую роль играет хлор в реакциях с металлами?

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С НЕМЕТАЛЛАМИ

а) Наполнить сухую пробирку хлором. Закрыть ее пробкой. Другую пробирку наполнить водородом из аппарата Киппа. Держать вторую пробирку отверстием вниз, приложить ее к отверстию пробирки с хлором и смешать газы, несколько раз перевернув пробирки. Разъединив пробирки, осторожно поднести их отверстием к пламени газовой горелки. Что происходит? Тотчас же после реакции налить в пробирки немного воды, взболтать. Испытать полученные растворы в одной из пробирок раствором лакмуса, а в другой — раствором нитрата серебра. Написать уравнения реакций.

б) Положить в ложечку для сжигания немного красного фосфора и внести в сосуд с хлором. Наблюдать происходящее явление. Написать уравнение реакции.

Указать окислитель и восстановитель в опытах а) и б).

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

На дно сухой, предварительно подогретой, пробирки поместить кусочек фильтровальной бумаги, смоченной скипидаром. Пропустить в пробирку хлор, опустив газоотводную трубку до дна пробирки. Какие изменения происходят с веществами? Что представляют собой продукты реакции? Написать уравнение реакции, имея в виду, что скипидар — это смесь жидких углеводородов, состоящая в основном из вещества сенола $C_{10}H_{16}$.

5. ХЛОРНАЯ ВОДА И ЕЕ СВОЙСТВА

а) Налить в пробирку на $\frac{2}{3}$ холодной воды и насытить ее хлором (пропускать хлор в течение 2—4 мин). Отметить цвет (на фоне листа белой бумаги) и запах полученной хлорной воды (*осторожно!*). Полученную хлорную воду сохранить для последующих опытов.

б) К небольшой порции полученной хлорной воды прилить нейтральный раствор лакмуса. Что наблюдаете? К другой порции добавить несколько капель раствора нитрата серебра. Объяснить результаты опытов и написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

в) В три пробирки налить понемногу: в одну — раствор индиго, в другую — раствор фуксина и в третью — воды, подкрашенной фиолетовыми чернилами. Прилить во все пробирки по несколько капель хлорной воды и взболтать. Что происходит? Записать и объяснить наблюдаемые явления.

г) Налить в две пробирки небольшой объем хлорной воды. В одну из них добавить несколько капель раствора гидроксида натрия, в другую — сероводородной воды. Отметить происходящие изменения. Сохраняется ли запах хлорной и сероводородной воды? Написать уравнения реакций. К каким типам окислительно-восстановительных реакций они относятся?

д) В пробирку с раствором сульфата хрома (III) прилить избы-

ток раствора гидроксида калия и добавить хлорной воды. Отметить изменение окраски раствора. Написать уравнения реакций, имея в виду, что ионы Cr^{3+} переходят в ионы CrO_4^{2-} .

е) Налить в пробирку немного воды и, прогрузив ее в снег или лед, насытить воду хлором. Наблюдать образование желтоватых кристаллов состава $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Вынуть пробирку с кристаллами, нагреть ее осторожно рукой. Наблюдать плавление кристаллов.

6. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРОВОДОРОДА И ЕГО СВОЙСТВА

Собрать прибор по рисунку 52, б. В колбу Вюрца поместить 15—20 г хлорида натрия. В капельную воронку влить концентрированной H_2SO_4 . Конец газоотводной трубки ввести в сухой сосуд для собирания хлороводорода так, чтобы трубка доходила почти до дна. Закрывать отверстие сосуда рыхлым комочком ваты. Рядом с прибором поставить кристаллизатор с водой. Из капельной воронки вливать H_2SO_4 . Наблюдать за происходящими изменениями реагирующих веществ. Для ускорения реакции колбу слегка подогреть. Когда над ватой, которой закрыто отверстие сосуда, появится туман (объяснить причину его образования), нагревание колбы прекратить, а конец газоотводной трубки опустить в колбу с водой (держать трубку близко над водой, не опуская ее в воду). Вынув вату, тотчас закрыть отверстие сосуда с хлороводородом стеклянной пластинкой и перевернув сосуд отверстием вниз, погрузить его в кристаллизатор с водой и вынуть для взвешивания. Объяснить наблюдаемые явления. Какова растворимость хлороводорода в воде? Затем вынуть сосуд из кристаллизатора, закрыв предварительно под водой стеклянной пластинкой. Разлить полученный раствор в четыре пробирки. Одну часть раствора испытать индикаторной бумажкой. Доказать опытным путем, что полученный раствор хлороводорода является соляной кислотой. Во вторую порцию раствора внести гранулу цинка, в третью — кусочки оксида кальция, в четвертую — немного карбоната кальция.

Наблюдать происходящие процессы. Написать уравнения реакций получения соляной кислоты и взаимодействия соляной кислоты со взятыми веществами.

Упражнения и задачи

1. Можно ли применять для осушения Cl_2 и HCl концентрированную H_2SO_4 и твердый NaOH ?
2. Написать уравнения реакций гидролиза ZnCl_2 и SiCl_4 .
3. Дописать уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:
 - а) $\text{HCl} + \text{PbO}_2 \rightarrow$
конц.
 - б) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow$
 - в) $\text{HCl} + \text{KClO}_3 \rightarrow$
конц.
4. Написать уравнение реакции гидролиза Cl_2 в молекулярной и ионной форме. Как влияет на равновесие гидролиза добавление к хлорной воде: а) раствора кислоты; б) раствора щелочи; в) раствора хлорида натрия?
5. Сколько литров Cl_2 (при н. у.) образуется при взаимодействии 100 мл 36%-ной ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) соляной кислоты с 50 г KMnO_4 ?

6. Сколько миллилитров 30%-ного раствора HCl ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$) нужно для получения из нее действием MnO_2 11,2 л Cl_2 (при н. у.)?

7. К 400 г 10%-ного раствора хлорида бария был прилит избыток 15%-ного раствора карбоната натрия. Выпавший осадок отфильтровали. При добавлении к фильтрату 450 г 6%-ного раствора соляной кислоты выделение газа прекратилось. Определить массу раствора карбоната натрия.

8. Смесь трех газов смешали в замкнутом сосуде и взорвали. Какая кислота образовалась при этом и какова ее массовая доля (%) в растворе, если первый газ был получен действием HCl на 42,9 г цинка, второй — разложением 51 г NaNO_3 и третий — действием избытка HCl на 5,22 г MnO_2 ?

9. В трех пробирках находятся растворы AgNO_3 , KClO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. При действии одного и того же реактива на содержимое трех пробирок в первой из них выпадает 14,35 г белого осадка, а во второй и третьей пробирках за счет протекающих в них реакций образуется по 6,72 л хлора. Назвать формулу использованного реактива. Определить исходную массу солей в пробирках.

10. Для нейтрализации 20 мл раствора, содержащего одновременно кислоты HCl и HBr , потребовалось 5 мл 0,4 н. раствора щелочи, а при действии на тот же объем раствора соли серебра выпало 0,3315 г осадка. Определить молярную концентрацию кислот в растворе.

11. Газ, выделившийся при нагревании NaCl с концентрированной H_2SO_4 , прореагировал с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Какую массу нужно взять $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и NaCl , чтобы выделившегося газа хватило для взаимодействия с 5,6 г железа?

XXI. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

Контрольные вопросы. Написать

1. Какие степени окисления принимает атом хлора в кислородных соединениях? Привести примеры.

2. Составить структурные формулы оксидов и гидроксидов хлора.

3. Написать уравнения реакций получения HClO , HClO_2 , HClO_4 .

4. Охарактеризовать окислительно-восстановительные свойства оксидов, гидроксидов и солей хлора.

5. Как изменяются кислотные и окислительные свойства кислородсодержащих кислот хлора в ряду: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 ? Дать пояснение.

6. Указать области применения кислородных соединений хлора.

Приборы и посуда. 1) Прибор для получения хлора по рисунку 93. 2) Стаканы емкостью 200 мл (2 шт.), емкостью 500 мл (1 шт.). 3) Аккумуляторы (2—3 шт.). 4) Электроды платиновые или угольные (2 шт.). 5) Воронка. 6) Асбестовая сетка. 7) Фарфоровая ступка. 8) Штатив с пробирками. 9) Пипетка. 10) Штатив с лапкой и кольцом. 11) Весы с разновесом. 12) Тигель. 13) Фарфоровый треугольник. 14) Термометр.

Реактивы и материалы. 1) Хлорат калия KClO_3 . 2) Гашеная известь Ca(OH)_2 . 3) Оксид марганца (IV) MnO_2 (порошок). 4) Гидроксид натрия NaOH . 5) Железная пластинка. 6) Стеклянная палочка. 7) Лучинка. 8) Фильтровальная бумага. 9) Лед. 10) Окрашенные кусочки ткани. 11) Пинцет.

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 3) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). 4) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 5) Гидроксид калия KOH (50%-ный). 6) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 7) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 8) Иодид калия KI (0,1 н.). 9) Перманганат калия KMnO_4 (конц.). 10) Нитрат кобальта (II) $\text{Co(NO}_3)_2$ (2н.). 11) Индиго. 12) Фуксин. 13) Сульфат марганца (II) MnSO_4 (2 н.). 14) Ацетат свинца (II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. 15) Сульфат железа (II) FeSO_4 . 16) Гипохлорит кальция Ca(OCl)_2 . 17) Хлорат калия KClO_3 .

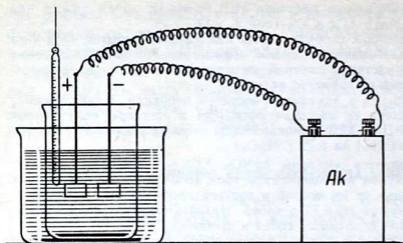


Рис. 94. Получение жавелевой воды электролизом.

Стакан с раствором соли NaCl помещают в другой, больший по размеру стакан с водой и льдом.

В раствор соли опускают платиновые (или угольные) электроды и пропускают постоянный электрический ток (от аккумуляторов) напряжением — 4—6 В в течение нескольких минут.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ЖАВЕЛЕВОЙ ВОДЫ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Налить в пробирку разбавленный раствор щелочи, поставить его в стакан с ледяной водой и несколько минут пропускать через раствор хлор. Хлор получать в приборе по рисунку 93. Почему опыт ведут при охлаждении? Написать уравнение реакции. Сохранить раствор для опытов 2 а) и б).

б) При хлорном электролизе разбавленного раствора NaCl . Описание установки (для рис. 94). Электролиз проводят без диафрагмы? Какими уравнениями химических реакций можно выразить процессы, идущие на электродах в растворе? Использовать полученный раствор жавелевой воды для следующих опытов.

2. ОКСИДНЫЕ СВОЙСТВА ЖАВЕЛЕВОЙ ВОДЫ

а) К раствору индиго или фуксина прилить немного жавелевой воды, полученной в опыте 1 а). Что наблюдаете? Дать объяснение. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

б) Повторить опыт 2 а), взяв подкисленный раствор индиго. Как влияет эта среда на скорость реакции? Объяснить механизм происходящих реакций.

в) По куску окрашенной ткани провести палочкой, смоченной подкисленной жавелевой водой. Объяснить наблюдаемое явление. Почему хлор обесцвечивает только влажную ткань?

г) К раствору сульфата марганца (II) прилить небольшой объем жавелевой воды. Что наблюдаете? Какой газ выделяется? Обратит внимание на его цвет и запах. Написать уравнение реакции, имея в виду, что ион Mn^{2+} переходит в MnO_2 , практически нерастворимый в воде.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРНОЙ (БЕЛИЛЬНОЙ) ИЗВЕСТИ И ЕЕ СВОЙСТВА

а) Взвесить на весах 5 г гидроксида кальция. Поместить его в стакан емкостью 100 мл и добавить 15 мл воды. Содержимое

стакана размешать и нагреть. Температура смеси не должна превышать 30 °С. Пропускать через взвесь ток хлора в течение 10—15 мин. Образовавшийся осадок хлорной извести сохранить для следующих опытов.

б) Осадок, полученный в опыте 3 а), отфильтровать, определить его запах и разделить на две части. К одной части прилить небольшой объем концентрированной HCl. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции.

Вторую часть хлорной извести взболтать с водой и прилить раствор фуксина. Что наблюдаете? Объяснить результаты опыта и написать уравнение реакции.

в) К насыщенному раствору хлорной извести (2—3 мл) добавить немного растворимой соли кобальта (II), являющейся катализатором. Нагреть пробирку. Доказать опытным путем, что продуктом каталитического разложения хлорной извести является кислород. Написать уравнение реакции.

г) К раствору ацетата свинца (II) добавить немного хлорной извести и нагреть. Отметить цвет образующихся осадка и газа. Написать уравнение реакции, учитывая, что ионы Pb^{2+} переходят в PbO_2 .

д) В небольшом объеме воды растворить несколько кристаллов $FeSO_4$ и добавить равный объем раствора NaOH. Отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. Добавить к осадку 3—4 мл насыщенного раствора гипохлорита кальция. Объяснить наблюдаемые явления. Составить уравнения реакций.

Какую роль выполняет гипохлорит кальция в окислительно-восстановительных реакциях?

4. ПОЛУЧЕНИЕ БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛИ (ХЛОРАТА КАЛИЯ)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Налить в небольшой стакан 15—20 мл насыщенного раствора KOH, поставить на асбестовую сетку и нагреть до кипения.

В горячий раствор KOH пропускать хлор до тех пор, пока из раствора начнут оседать кристаллики образующейся бертолетовой соли. Трубку, по которой идет хлор, следует брать достаточно широкою, чтобы она не закупорилась выделяющимися кристаллами. Остудить раствор, полученную соль отфильтровать, промыть на фильтре холодной водой и высушить в сушильном шкафу при температуре около 100 °С. Фильтрат подкислить HNO_3 и испытать раствором $AgNO_3$. Объяснить наблюдаемое явление.

Написать уравнение реакции взаимодействия хлора с KOH при нагревании.

Высушенные кристаллы $KClO_3$ сохранить для следующих опытов. Как доказать, что полученные кристаллы являются бертолетовой солью?

5. СВОЙСТВА ХЛОРАТА КАЛИЯ

а) Внести в тигель 1 г $KClO_3$, полученного в опыте 4, и маленький кусочек КОН (брать только пинцетом). Тигель поставить на фарфоровый треугольник. Нагреть содержимое тигля до плавления. В расплавленную массу внести небольшое количество порошка MnO_2 , продолжая нагревать до появления зеленой окраски манганата калия K_2MnO_4 . Испытать растворимость полученного продукта в воде. Составить уравнение окислительно-восстановительной реакции.

б) Приготовить 0,3—0,5 г смеси $KClO_3$ и MnO_2 . (Перемешивать осторожно!) Нагреть смесь в сухой пробирке. Определить опытным путем, какой газ выделяется. Написать уравнение реакции.

в) Немного кристаллов $KClO_3$ поместить в пробирку, добавить 2—3 мл концентрированной HCl и слегка подогреть. Что происходит? Какого цвета выделяющийся газ? Написать уравнение реакции.

г) В сухую пробирку поместить несколько кристаллов $KClO_3$ и закрепить пробирку в лапке штатива. При помощи пипетки смочить кристаллы каплей концентрированной H_2SO_4 . Наблюдать выделение ClO_2 зеленовато-желтого цвета. Написать уравнение реакции, исходя из того, что, кроме ClO_2 , образуется еще $KClO_4$.

Какие свойства проявляет $KClO_3$ в окислительно-восстановительных реакциях?

6. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРОВОЙ КИСЛОТЫ

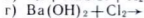
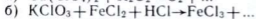
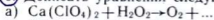
В две пробирки налить равные объемы растворов $KClO_3$ и KI . Наблюдаются ли изменения? Затем в одну из пробирок добавить немного раствора H_2SO_4 . Что происходит? Сравнить цвет растворов в обеих пробирках. Написать уравнения реакций и объяснить результаты опыта, учитывая, что окислительные свойства в растворе характерны только для $HClO_3$, а не для ее солей.

Упражнения и задачи

1. Имеются следующие вещества: раствор $NaOH$, твердый $NaCl$, концентрированная H_2SO_4 , MnO_2 . Как можно получить из этих веществ жавелевую воду?

2) Написать формулы кислородных соединений хлора. Какую роль они играют в окислительно-восстановительных процессах?

3) Дописать уравнения следующих реакций:



4. Определить степень окисления атома хлора в следующих соединениях: $Mg(ClO_3)_2$, $KClO_2$, $S(ClO_4)_2$, $Ca(OCl)_2$.

5. Привести примеры соединений хлора, проявляющих: а) только окислительные свойства, б) только восстановительные, в) окислительные и восстановительные свойства.

Составить уравнения соответствующих реакций.

6. Какой объем хлора (при н. у.) требуется для взаимодействия с 10 л 3,75%-ного раствора $Ba(OH)_2$ ($\rho = 1,04$ г/см³)?

7. Сколько миллилитров 6,8%-ного раствора $KClO_3$ ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) следует взять для того, чтобы в присутствии H_2SO_4 окислить $FeSO_4$, содержащийся в 250 мл его 21%-ного раствора ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$)?

8. Сколько граммов $KClO_3$ можно получить при пропускании хлора через 150 мл 40%-ного раствора KOH ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$)? Какая часть гидроксида калия при этой реакции расходуется на образование хлората калия?

9. При нагревании бертолетовой соли часть ее разложилась с выделением кислорода, а часть — с образованием $KClO_4$ и KCl . Определить массу и состав остатка, если при нагревании 147 г $KClO_3$ выделилось 13,44 л газа.

10. Необходимо получить 508 г хлорной извести. В лаборатории имеется кальций, H_2O , MnO_2 , 70%-ный раствор серной кислоты ($\rho = 1,617 \text{ г/см}^3$), $NaCl$. Какова масса Ca , H_2O и MnO_2 и какой объем раствора серной кислоты требуется для этого?

XXII. БРОМ, ИОД И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов брома и иода.
2. Указать изменение межъядерного расстояния и энергии диссоциации молекул галогенов F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Как сказывается на свойствах галогенов изменение этих величин?
3. Написать уравнения реакций, показывающих сходство в свойствах брома и иода с хлором.
4. Расположить галогены в ряд по уменьшению их окислительной способности. Объяснить наблюдаемую закономерность.
5. Указать три способа получения Br_2 из $NaBr$. Написать уравнения соответствующих реакций.
6. Как получают HBr и HI ? Написать уравнения реакций.
7. Как изменяется восстановительная способность и сила кислот в ряду HF , HCl , HBr , HI ? Дать объяснения.
8. Чем объяснить, что растворимость иода в воде увеличивается в присутствии KI ?

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Прибор по рисунку 52. 3) Горелка. 4) Капельница с бромом. 5) Стеклянная пластинка.

Реактивы и материалы. 1) Алюминий (порошок). 2) Цинк (порошок). 3) Магний (порошок). 4) Бром. 5) Иод. 6) Фосфор красный. 7) Оксид марганца (IV) MnO_2 . 8) Хлорид калия KCl . 9) Бромид калия KBr . 10) Иодид калия KI . 11) Бензол C_6H_6 (бензин, сероуглерод). 12) Этиловый спирт C_2H_5OH . 13) Индикаторная бумага. 14) Фильтровальная бумага.

Растворы. 1) Серная кислота (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$, 70%-ная и 2 н.). 2) Гидроксид калия KOH (50%-ный). 3) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н.). 4) Бромид калия KBr (0,5 н.). 5) Иодид калия KI (0,1 н.). 6) Бромит калия $KBrO_2$ (конц.). 7) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1н.). 8) Хлорная вода. 9) Бромная вода. 10) Иодная вода. 11) Фосфорная кислота H_3PO_4 (60%-ная). 12) Крахмальный клейстер. 13) Сероводородная вода. 14) Раствор индиго или фуксина. Лакмус.

1. ПОЛУЧЕНИЕ БРОМА И ИОДА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Смешать немного кристаллов KBr и порошка MnO_2 , всыпать в пробирку, прилить несколько капель концентрированной H_2SO_4 и слабо подогреть. Отметить цвет и запах (*осторожно!*) выделяющихся паров брома. Написать уравнение реакции.

б) Прodelать аналогичный опыт с KI . Какое вещество выделяется в виде паров? Каков их цвет и запах? Написать уравнение реакции.

Какую роль выполняет MnO_2 в проведенных реакциях?

в) К раствору KBr приливать по каплям свежеприготовленную хлорную воду. Наличием какого вещества обусловлена окраска раствора? Добавить к раствору 1 мл бензола. Энергично встряхнуть содержимое пробирки. Отметить цвет раствора и слоя бензола. Сделать вывод о растворимости брома в воде и в органическом растворителе. Написать уравнение реакции взаимодействия KBr с хлорной водой.

г) В две пробирки налить по 2—3 мл раствора KI , в одну из них прибавлять по каплям свежеприготовленную хлорную воду, в другую — бромную воду. Наблюдать за происходящими явлениями. Добавить в каждую пробирку по 1 мл бензола. Энергично встряхнуть содержимое пробирок. Что происходит? Дать объяснение. Составить уравнения реакций.

Сравнить окислительную активность Cl_2 и Br_2 и проверить свои наблюдения, пользуясь таблицей окислительно-восстановительных потенциалов.

2. СВОЙСТВА БРОМА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Налить в пробирку 2—3 мл бромной воды, отметить ее цвет и слегка нагреть. Что наблюдаете?

б) В раствор индиго или фуксина прилить немного бромной воды. Объяснить причину происходящих изменений.

в) В пробирку с 5 мл бромной воды всыпать небольшими порциями при постоянном взбалтывании порошок магния. Наблюдать за цветом раствора. На что указывают происходящие изменения в растворе? Написать уравнение реакции.

г) К небольшой порции сероводородной воды (отметить ее цвет и запах) приливать по каплям бромную воду и тщательно взбалтывать раствор. Записать наблюдения. Составить уравнение реакции.

д) Осторожно налить в пробирку немного брома, закрепить ее в металлическом штативе. Слегка подогреть бром. Бросить в пробирку с бромом немного порошка алюминия. Наблюдать за происходящим явлением. Написать уравнение реакции.

На основании проведенных опытов охарактеризовать физические и химические свойства брома.

3. СВОЙСТВА ИОДА

(Опыт д) проводить в вытяжном шкафу)

а) Поместить в сухую пробирку кристаллик иода. Дно пробирки слегка нагреть в пламени горелки. Затем охладить на воздухе. Наблюдать за изменением цвета и агрегатного состояния возгоняющегося иода при охлаждении.

б) Положить в пробирку несколько кристалликов иода, прилить к ним 5—10 мл воды и сильно взболтать. Отметить цвет жид-

кости. Хорошо ли растворяется иод в воде? К водному раствору с нерастворившимися кристалликами иода добавить несколько капель раствора KI. Записать наблюдения.

в) Испытать растворимость иода в этиловом спирте, для этого 1 кристаллик иода опустить в 1—2 мл спирта, налитого в пробирку. Отметить цвет раствора.

г) К 2—3 мл сероводородной воды добавлять при взбалтывании равный объем водного раствора иода. Отметить признаки химической реакции взаимодействия между иодом и сероводородной водой. Написать уравнение реакции.

д) В фарфоровой чашке или на асбестовой сетке перемешать немного порошка алюминия или цинковой пыли с мелко растертым иодом. Смочить смесь несколькими каплями воды. Что происходит? Написать уравнение реакции, имея в виду, что вода играет роль катализатора.

На основании проведенных опытов сделать вывод о свойствах иода.

4. ДЕЙСТВИЕ ХЛОРНОЙ ВОДЫ НА СМЕСЬ РАСТВОРОВ ИОДИДА КАЛИЯ И БРОМИДА КАЛИЯ

Влить в пробирку по 2—3 капли 2 н. растворов KI и KBr, добавить около 0,5 мл бензола и прибавлять по каплям хлорную воду, перемешивая каждый раз содержимое пробирки. Следить за цветом бензола.

Сначала хлор окисляет KI, при этом выделяется свободный иод, который окрашивает слой бензола в вишневый цвет. Затем выделившийся иод окисляется хлором в иодноватую кислоту HIO_3 , при этом бензол обесцвечивается. При добавлении новых порций хлорной воды появляется оранжевая окраска бензола, свидетельствующая о выделении свободного брома. При дальнейшем добавлении хлорной воды и она исчезает вследствие окисления брома в бромноватую кислоту HBrO_3 . Написать уравнения реакций. Что является окислителем и восстановителем в этих реакциях.

5. ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БРОМА И ИОДА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Поместить в сухую пробирку 0,5 г KBr и прилить немного 70%-ного раствора H_2SO_4 , осторожно подогреть. Что наблюдается? Чем загрязнен бромоводород, полученный этим способом? Написать уравнения реакций.

б) В сухую пробирку внести немного красного фосфора и осторожно прилить из капельницы несколько капель брома. К полученному бромиду фосфора (III) прилить 2—3 капли воды и немного подогреть. Испытать действие выделяющегося бромоводорода HBr на влажную индикаторную бумажку. Написать уравнение реакции образования HBr.

в) В пробирку поместить немного KI, добавить к нему концентрированной (60%-ной) H_3PO_4 и слабо подогреть. Какой выделяется газ? Написать уравнение реакции.

г) Собрать прибор по рисунку 52,б. В сухую колбу с капельной воронкой внести тщательно перемешанные 5 г мелко растертого иода и 0,5 г хорошо высушенного красного фосфора. В воронку налить немного воды. Добавлять по каплям воду к смеси иода с фосфором. Образующийся иодоводород HI собрать в сухой цилиндр или банку и закрыть сосуд стеклянной пластинкой. Затем насытить иодоводородом небольшой объем воды в пробирке. (*Трубку не опускать в воду, а держать близко над ее поверхностью. Почему?*) Полученный раствор испытать нейтральным раствором лакмуса.

Цилиндр с HI оставить для следующего опыта.

Написать уравнение реакции, имея в виду, что она протекает в две стадии (образование иодида фосфора (III) и разложение PI_3 водой с образованием HI).

д) В цилиндр с HI внести сильно раскаленную стеклянную палочку. Наблюдать происходящие изменения. Какова термическая устойчивость HI?

6. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

В три сухие пробирки положить по 1 г измельченных KCl, KBr и KI и прилить в каждую пробирку одинаковые объемы (по 2—3 мл) концентрированной H_2SO_4 . Наблюдать появление белых паров в первый момент во всех трех пробирках. Каков состав выделяющихся веществ? Следить за дальнейшими изменениями веществ в пробирках. Объяснить происходящие явления. Сравнить восстановительные свойства HBr и HI. Написать уравнения реакций окисления HBr и HI концентрированной серной кислотой. Расположить галогеноводороды в порядке возрастания их восстановительной активности.

7. РЕАКЦИИ НА ИОНЫ Br^- и I^-

Испытать в отдельных пробирках действие ионов Ag^+ на растворы бромида и иодида. Отметить цвет и характер осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

8. СОЛИ БРОМНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

К небольшому количеству бромной воды приливать по каплям раствор щелочи до появления бледно-желтой окраски раствора. Написать уравнение реакции взаимодействия брома с раствором щелочи в молекулярной и ионной форме.

Доказать опытным путем наличие в растворе гипобромита, используя для этой цели водный раствор индиго или фуксина.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БРОМНОВОЙ КИСЛОТЫ

2—3 мл концентрированного раствора бромата калия смешать с равным объемом раствора H_2SO_4 (3,1:1) и слегка подогреть. В полученный раствор бросить несколько кристалликов иода и хорошо взболтать. Отделить раствор от непрореагировавшего иода, слив его в другую пробирку. Прилить к раствору небольшой объем бензола, энергично встряхнуть. В какой цвет окрашивается бензольное кольцо? Написать уравнение реакции бромноватой кислоты с иодом.

Упражнения и задачи

1. Определить валентность и степень окисления атомов брома и иода в следующих соединениях: HBr , $HBrO$, $HBrO_3$, I_2O_5 , HIO_4 , HIO .
2. Написать уравнение реакции брома с водой. В каком направлении сместится химическое равновесие при добавлении в раствор: а) кислоты; б) иодида калия?
3. В раствор иодида калия был добавлен небольшой объем бромной воды, затем избыток хлорной воды. Какие реакции будут осуществляться в растворе?
4. Написать уравнения реакций получения иодноватой кислоты тремя способами.
5. Закончить уравнения реакций и подобрать коэффициенты:
а) $KBr + KClO + HCl \rightarrow$
б) $KBrO_3 + KBr + H_2SO_4 \rightarrow$
в) $Br_2 + KOH \rightarrow$
г) $I_2 + HNO_3 \rightarrow$
конц.
- д) $Br_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + \dots$
е) $Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
6. Сравнить силу и окислительные свойства в ряду кислот $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3 .

7. Почему иод плохо растворяется в воде, но лучше в органических растворителях?

Для объяснения использовать сведения о строении молекул иода и воды и данные о межмолекулярных силах взаимодействия в водных растворах.

8. Определить массовую долю (%) и молярную концентрацию раствора бромоводородной кислоты, полученной разбавлением 50 мл 14%-ного раствора HBr ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) до 700 мл водой ($\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$).

9. К 200 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра добавили 2 г бромида калия. Сколько граммов бромида серебра выпадает в осадок? Чему будет равна нормальная концентрация солей в растворе?

10. Сколько миллилитров 60%-ного раствора $KBrO_3$ ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) надо взять для того, чтобы в присутствии H_2SO_4 окислить $FeSO_4$, содержащийся в 50 мл его 0,75 М раствора?

11. 6,83 г смеси KNO_3 , KI и KCl растворено в воде и обработано хлорной водой. В результате выделилось 2,54 г иода (растворимостью которого пренебречь). Такой же раствор обработан $AgNO_3$. Выпало 7,57 г осадка. Определить состав исходной смеси.

12. После электролиза раствора $NaCl$ получили раствор, содержащий 40 г $NaOH$. Газ, выделившийся на аноде, пропустили через 10%-ный раствор KI ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$). Рассчитать объем израсходованного раствора.

13. Определить нормальность раствора KI , если 200 мл этого раствора количественно реагируют в кислой среде с 240 мл 0,05 н. раствора $KMnO_4$. Рассчитать массы взаимодействующих солей.

XXIII. КИСЛОРОД. ОКСИДЫ. ПЕРОКСИДЫ

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома кислорода.
2. Объяснить строение молекулы кислорода и парамагнетизм его, используя метод молекулярных орбиталей.
3. Сравнить физические и химические свойства кислорода и озона.
4. Какие известны лабораторные способы получения кислорода?
5. Как классифицируются и какими химическими свойствами обладают оксиды и гидроксиды металлов и неметаллов?
6. Описать химические свойства воды, пероксида водорода и пероксидов металлов.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Газометр, наполненный кислородом. 3) Штатив с лапкой. 4) Горелка. 5) Стеклянные банки или цилиндры с пробками или стеклянными пластинками (4 шт.). 6) Стеклянная ванна. 7) Фарфоровая чашка. 8) Пробирка с газоотводной трубкой. 9) Щипцы тигельные. 10) Ложечки железные для сжигания веществ (2 шт.). 11) Штатив с пробирками. 12) Стеклянная палочка. 13) Воронка. 14) Мерный цилиндр емкостью 25 мл.

Реактивы и материалы. 1) Сера (черенковая). 2) Магний (лента). 3) Древесный уголь (кусочки). 4) Фосфор красный. 5) Железо (проволока). 6) Пероксид натрия Na_2O_2 . 7) Оксид марганца (IV) MnO_2 . 8) Пероксид бария BaO_2 . 9) Хлорат калия KClO_3 . 10) Нитрат калия KNO_3 . 11) Диэтиловый эфир. 12) Индикаторная бумага. 13) Снег (или лед). 14) Фильтровальная бумага. 15) Лучинки.

Растворы. 1) Пероксид водорода H_2O_2 (30%-ный и 3%-ный). 2) Серная кислота (конц. и 2 н.). 3) Аммиак NH_3 (2 н.). 4) Гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (насыщ.). 5) Гидроксид натрия NaOH (0,5 н.). 6) Иодид калия KI (0,1 н.). 7) Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.). 8) Перманганат калия KMnO_4 (конц. и 0,5 н.). 9) Сульфат марганца MnSO_4 (0,5 н.). 10) Сульфид натрия Na_2S (0,5 н.). 11) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 12) Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.). 13) Нитрат хрома (III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.). 14) Сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,5 н.). 15) Крахмальный клейстер. 16) Лакмус. 17) Фенолфталеин.

КИСЛОРОД. ОКСИДЫ

1. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА

а) Для опыта берут хорошо измельченные KClO_3 и MnO_2 .

С бертолетовой солью надо обращаться осторожно, так как в присутствии малейших примесей горючих веществ (бумаги, угля и т. д.) она при трении или нагревании может дать сильный взрыв. Следует также иметь в виду, что MnO_2 иногда бывает загрязнен органическими веществами. Для удаления их MnO_2 предварительно прокаливают.

Поместить в чистую, сухую пробирку около 0,3 г KClO_3 и укрепить ее вертикально в зажиме штатива. Нагревать дно пробирки сначала слабо и осторожно, затем сильнее. Когда соль расплавится, испытать, загорается ли внесенная в пробирку тлеющая лучинка. Сделать вывод, интенсивно ли идет разложение бертолетовой соли. Отставить горелку, тотчас же всыпать в пробирку немного заранее приготовленного порошка MnO_2 . Снова опустить в пробирку, не касаясь соли, тлеющую лучинку. Составить уравнение реакции разложения бертолетовой соли в присутствии MnO_2 . Какую роль в этой реакции выполняет MnO_2 ?

• б) Укрепить вертикально в зажиме штатива сухую пробирку

с 0,5 г кристаллического KMnO_4 и нагреть. Испытать выделяющийся газ тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель.

в) Отвесить 5 г KClO_3 и 2 г предварительно прокаленного и охлажденного порошка MnO_2 . Смешать их в фарфоровой чашке стеклянной палочкой и смесь всыпать в сухую пробирку с газоотводной трубкой (рис. 66). Пробирку со смесью взвесить (масса а).

Цилиндр (банку), предназначенный для собирания газа, предварительно заполнить водой, затем закрыть стеклянной пластинкой или пробкой, опустить вниз отверстием в стеклянную ванну, в которую налита вода, и открыть под водой отверстие цилиндра.

Рассыпав смесь равномерно по всей пробирке, приступить к ее нагреванию. Нагревать пробирку сначала осторожно по всей ее длине. Убедившись в том, что из трубки выделяется кислород (как это сделать?), подвести конец ее под цилиндр с водой. Затем вести нагревание, перемещая горелку от отверстия к дну пробирки. Следить за тем, чтобы стекло не расплавилось. Собрать в цилиндр (банку) кислород, оставив в нем немного воды. Вынуть газоотводную трубку из воды и только тогда прекратить нагревание (почему?). Закрыть сосуд под водой стеклянной пластинкой или пробкой, вынуть из воды и поставить на стол.

Таким же образом собрать кислород еще в один цилиндр (или банку). Нагревать пробирку со смесью до полного разложения KClO_3 и прекращения выделения газа. По окончании опыта вынуть газоотводную трубку из воды и лишь затем отставить горелку. Сосуды с кислородом сохранить для опытов 2 а) и б).

После охлаждения пробирки со смесью KClO_3 и MnO_2 взвесить ее (масса б). Разность (а — б) дает массу выделившегося кислорода. Вычислить теоретический выход кислорода из 5 г KClO_3 (масса с). Определить выход кислорода в процентах от теоретического.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА

Для опытов 2 в) и г) собрать кислород в две банки из газометра методом вытеснения воздуха (рис. 56, а). Для опыта 2 г) на дно банки предварительно насыпать немного песка.

а) В железную ложечку положить небольшой кусочек серы, зажечь его в пламени горелки и внести в сосуд с кислородом, постепенно опуская ложечку (рис. 95). Сравнить интенсивность горения серы в воздухе и кислороде. После сжигания влить в сосуд немного воды, закрыть сосуд и хорошо взболтать, чтобы растворить продукт горения серы в воде.

б) Прodelать такой же опыт, взяв вместо серы немного красного фосфора.

в) В сосуд с кислородом внести предварительно зажженную ленту магния, держа ее железными щипцами (не смотреть долго на горящий магний: это вредно для глаз!). После сжигания влить в сосуд воду и, закрыв сосуд, взболтать содержимое его.

К какому классу соединений относятся продукты горения серы,

фосфора и магния в кислороде? Что образуется при взаимодействии этих веществ с водой? Проверить сделанные предположения с помощью индикаторов. Написать соответствующие уравнения реакций.

г) На конце тонкой стальной проволоки, прикрепленной к лунке, укрепить маленький кусочек угля. Раскалить уголь в пламени горелки и затем внести в сосуд с кислородом. Отметить, как горит железо в кислороде. Написать уравнение этой реакции, учитывая, что образуется Fe_3O_4 .

д) Взять сухую пробирку и заполнить ее на $1/5$ KNO_3 . Укрепить ее в штативе вертикально над металлической подставкой и нагревать до расплавления соли. (Нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, плавясь, разлагаются на нитриты и кислород.) Когда из расплавленной массы начнут выделяться пузырьки газа, накалить в пламени горелки кусочек угля, держа его щипцами, и бросить в пробирку (рис. 96). Нагревание прекратить. Наблюдать (*осторожно!*), как происходит горение угля в выделяющемся кислороде. Когда уголь сгорит, бросить в пробирку кусочек серы. Отметить отличие горения серы в молекулярном и атомном кислороде.

е) Обменной реакцией получить в пробирке осадок гидроксида марганца (II). Обратить внимание на его цвет. Медленно пропускать в полученную суспензию ток кислорода из газометра до изменения цвета осадка. Составить уравнение реакции. В чем состоит разница между процессами горения и медленного окисления?

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОЗОНА И ЕГО СВОЙСТВА

В одну пробирку всыпать немного порошка BaO_2 , в другую налить 2 мл концентрированной H_2SO_4 . Охладить обе пробирки, опустив их в сосуд с холодной водой (или лучше охладительной смесью из снега и поваренной соли). Влить H_2SO_4 в пробирку с BaO_2 и мешать стеклянной палочкой, одновременно охлаждая пробирку.

Рис. 96. Горение угля в расплаве селитры.

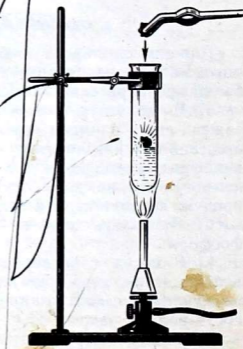
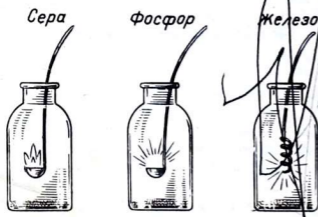


Рис. 95. Горение веществ в кислороде.



Образующийся озон может быть обнаружен по запаху (*нюхать осторожно!*) и по посинению фильтровальной бумаги, смоченной раствором KI и крахмальным клейстером. Написать уравнение реакции O_3 с KI. Объяснить изменение окраски иодкрахмальной бумаги.

ПЕРОКСИДЫ

4. ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

а) Налить в пробирку на $\frac{1}{3}$ воды, добавить 2—3 капли раствора $K_2Cr_2O_7$ и столько же капель разбавленного раствора H_2SO_4 . Прилить 0,5 мл диэтилового эфира и немного 3%-ного раствора H_2O_2 . Смешать жидкости, встряхивая пробирку. В результате обменной реакции получается непрочный пероксид хрома CrO_5 . Структурная формула:



Наблюдать окрашивание эфирного слоя пероксидом хрома. Написать уравнение реакции образования CrO_5 из $K_2Cr_2O_7$, обратить внимание также на окраску нижнего водного слоя. Она принадлежит образовавшемуся сульфату хрома (III). Написать уравнение реакции восстановления $K_2Cr_2O_7$ пероксидом водорода в кислой среде.

б) Налить в пробирку 1 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , добавить 1—2 капли раствора KI и несколько капель разбавленной H_2SO_4 . Добавить к смеси 1—2 мл крахмального клейстера. Наблюдать изменение окраски. Написать уравнение реакции.

5. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

а) Влить в пробирку около 5 мл дистиллированной воды и добавить при помощи стеклянной палочки 3—4 крупинки Na_2O_2 . Охладить пробирку водой под краном и прибавлять по каплям разбавленную H_2SO_4 до слабокислой реакции (проба лакмусом). Разделить раствор на две порции.

Доказать наличие H_2O_2 в первой порции действием раствора $K_2Cr_2O_7$ в присутствии эфира, во второй — действием раствора KI в присутствии крахмального клейстера. Написать уравнение реакции образования H_2O_2 .

б) Взять около 1 г порошкообразного пероксида бария и добавить небольшими порциями при помешивании стеклянной палочкой в хорошо охлажденную льдом пробирку с 5 мл разбавленной H_2SO_4 . Мутную от осадка $BaSO_4$ жидкость отфильтровать. Доказать присутствие H_2O_2 в фильтрате (см. опыт 5а).

Написать уравнение реакции образования H_2O_2 .

Какую роль выполняет H_2SO_4 в реакциях получения H_2O_2 из пероксидов металлов?

6. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Налить в пробирку 1—2 мл 3%-ного раствора H_2O_2 , всыпать немного порошка MnO_2 . Выделяющийся газ испытать тлеющей лучинкой. Написать уравнение реакции.

Какую роль выполняет MnO_2 в этой реакции?

7. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

а) К 2 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ прилить равный объем раствора Na_2S , нагреть до кипения. Обратит внимание на цвет выпавшего осадка. Написать уравнение реакции. Слить раствор с осадка. Прилить к осадку 3 мл 3%-ного раствора H_2O_2 и слегка нагреть. Как изменяется окраска осадка? Составить уравнение реакции. Какую роль выполняет в этой реакции H_2O_2 ?

б) К 2 мл раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ добавлять раствор NaOH до растворения первоначально образовавшегося осадка. К полученному раствору добавить раствор пероксида водорода. Наблюдать изменение окраски раствора за счет перехода тетрагидрохромата (III) натрия в хромат (VI). Какую роль в этой реакции выполняет H_2O_2 ?

8. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

а) Налить в пробирку 2—3 мл раствора AgNO_3 и добавлять по каплям раствор аммиака (*не брать избытка!*) до исчезновения образовавшейся мути. К полученному раствору прилить 3%-ный раствор H_2O_2 до образования осадка металлического серебра. Испытать тлеющей лучинкой выделяющийся газ. Написать уравнения реакций.

б) Налить в пробирку 1 мл концентрированного раствора KMnO_4 , 2 мл раствора H_2SO_4 и 1—2 мл раствора H_2O_2 . Испытать тлеющей лучинкой выделяющийся газ. Наблюдать изменение цвета раствора. Составить уравнение реакции. Какова роль в проведенных реакциях пероксида водорода?

9. ОТБЕЛКА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Немного темной шерсти обработать для удаления жира разбавленным раствором щелочи и погрузить в пробирку с 3%-ным раствором H_2O_2 . Наблюдать в конце занятий изменение цвета шерсти.

10. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДА БАРИЯ

К насыщенному раствору $\text{Ba}(\text{OH})_2$ прибавлять по каплям 3%-ный раствор пероксида водорода. Наблюдать осаждение блестя-

ших пластинчатых кристаллов состава $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Какую роль в этой реакции выполняет H_2O_2 ?

11. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОКСИДА НАТРИЯ

Поместить в одну пробирку 3—4 мл раствора KI в другую — 3—4 мл раствора KMnO_4 . Подкислить оба раствора H_2SO_4 и внести в них шпателем по щепотке Na_2O_2 . Обратит внимание на изменение цвета обоих растворов. Выделяющийся во второй пробирке газ испытать тлеющей лучинкой. Написать уравнения обеих реакций и отметить, окислителем или восстановителем является в каждом случае Na_2O_2 .

Упражнения и задачи

1. Написать уравнения реакций взаимодействия с водой следующих оксидов: Na_2O , BaO , N_2O_3 , N_2O_5 .

К какому классу соединений относятся образующиеся гидроксиды?

2. Написать формулы оксидов, которые можно получить разложением: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 .

3. Какое количество вещества KMnO_4 надо разложить для наполнения кислородом газометра емкостью 20 л? (Расчет производить для нормальных условий.)

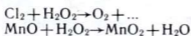
4. Какой объем воздуха (при н. у.), содержащего 12% O_3 , потребуется для окисления в кислой среде NaI , содержащегося в 280 мл его 0,1 н. раствора?

5. Почему пероксид водорода проявляет кислотные свойства? Написать уравнения реакций, в которых пероксид ведет себя как кислота.

6. Написать структурные формулы пероксида натрия и пероксида бария.

7. Привести примеры реакций, в которых H_2O_2 является восстановителем, окислителем.

8. Закончить уравнения реакций



Составить электронные уравнения и определить, окислителем или восстановителем является в этих реакциях пероксид водорода.

9. Какой объем кислорода (при н. у.) выделится при разложении H_2O_2 , содержащегося в 100 г его 4%-ного раствора?

10. Определить массовую долю (%) полученного раствора, если 5 кг 3%-ного раствора пероксида водорода было смешано с 1,5 кг пергидроля.

11. Какая масса 3%-ного раствора H_2O_2 и кристаллического KMnO_4 прореагировала в кислой среде, если в результате реакции выделилось 1,12 л кислорода (при н. у.)?

12. Рассчитать массу BaO_2 и объем CO_2 (при н. у.), требующиеся для получения 3 кг 3%-ного раствора H_2O_2 .

XXIV. СЕРА. СЕРОВОДОРОД. СУЛЬФИДЫ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атома серы и сульфид-иона.

2. Перечислите известные вам модификации серы, какие из них являются полиморфными? Какая из модификаций серы является наиболее устойчивой при обычных условиях?

3. Какие химические свойства проявляет сера в окислительно-восстановительных процессах? Привести примеры.

4. Какую степень окисления проявляют атомы серы в соединениях? Привести примеры.

5. Назвать соединения серы, которые в химических реакциях являются: а) только восстановителями; б) только окислителями; в) восстановителями и окислителями.

6. Какое из водородных соединений (H_2S , H_2Se или H_2Te) более устойчиво термически, более сильный восстановитель? Ответ мотивируйте.

7. Каков характер химической связи в соединениях H_2S , Na_2S , CS_2 ?

8. Написать структурные формулы полисульфидов Na_2S_2 и FeS_2 .

9. Привести примеры ступенчатого и полного гидролиза сульфидов металлов. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

10. Пользуясь значениями произведения растворимости сульфидов (табл. 10), указать, ионы каких металлов можно использовать для открытия сульфид-ионов.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа. 3) Прибор (рис. 91): штатив с лапкой, тугоплавкая трубка с шариком, пробки с газоотводными трубками (2 шт.), резиновая трубка. 4) Прибор для получения водорода (рис. 92). 5) Прибор для получения сероводорода: пробирка, пробка с газоотводной трубкой. 6) Штатив с кольцом. 7) Горелка. 8) Фарфоровая ступка с пестиком. 9) Фарфоровая чашка. 10) Фарфоровый тигель с крышкой. 11) Колба емкостью 100 мл. 12) Химический стакан емкостью 250 мл. 13) Стеклянная банка. 14) Стеклянная ванна. 15) Воронка. 16) Штатив с пробирками. 17) Фарфоровый треугольник. 18) Шипцы тигельные. 19) Предметное стекло. 20) Лупа. 21) Асбестированная сетка. 22) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Сера черенковая. 2) Серный цвет. 3) Железо восстановленное. 4) Медь (фольга, стружка). 5) Алюминий (порошок). 6) Сульфид железа (II) FeS . 7) Сульфид натрия Na_2S . 8) Сода кальцинированная Na_2CO_3 . 9) Сероуглерод CS_2 . 10) Индикаторная бумага. 11) Фильтровальная бумага.

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (2 н. и разб. 1:1). 2) Серная кислота H_2SO_4 (2 н., $\rho=1,112$ г/см³ и $\rho=1,84$ г/см³). 3) Азотная кислота HNO_3 ($\rho=1,41$, 2 г/см³). 4) Сульфид аммония $(NH_4)_2S$ (0,5 н.). 5) Перманганат калия $KMnO_4$ (0,1 н.). 6) Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (0,5 н.). 7) Соли бария, цинка, алюминия, марганца, кадмия, свинца и меди (0,5 н.). 8) Лакмус.

1. ПОЛУЧЕНИЕ РОМБИЧЕСКОЙ СЕРЫ

В пробирке приготовить 2 мл насыщенного раствора серы в сероуглероде ($\rho=1,266$ г/см³).

Количество серы, необходимое для получения насыщенного раствора, вычислить по таблице.

Сероуглерод — легковоспламеняющаяся жидкость, и все работы с ним нужно проводить вдали от огня!

Температура, °C	Растворимость серы г/100 г сероуглерода
0	18,0
20	29,5
40	50,0
60	66,0

Несколько капель полученного раствора перенести на предметное стекло и оставить в вытяжном шкафу до полного испарения сероуглерода. *Пары сероуглерода ядовиты!* Рассмотреть под лупой образовавшиеся кристаллы ромбической серы и зарисовать их.

2. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКЛИННОЙ СЕРЫ

Фарфоровый тигель, заполненный примерно на 3/4 кусочками черенковой серы, поместить в фарфоровый треугольник, укрепленный на кольце штатива, и медленно нагревать, следя за тем, чтобы сера не потемнела. Когда вся сера расплавится, нагревание прекратить.

Оставить серу охлаждаться до тех пор, пока на поверхности ее у стенок тигля начнут появляться кристаллы. Слить не успевшую застыть серу в стакан с водой. Рассмотреть образовавшиеся на стенке сосуда блестящие игольчатые кристаллы моноклинной серы, которые через некоторое время становятся матовыми, хрупкими. В какую модификацию переходит при этом моноклинная сера?

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ СЕРЫ

Пробирку наполнить до половины ее объема кусочками черенковой серы, укрепить в держателе и очень осторожно нагревать, все время встряхивая. Сера начинает плавиться, образуя желтую, легкоподвижную жидкость. Продолжать медленно нагревать расплавленную серу, наблюдая последующее изменение ее цвета и вязкости. Объяснить наблюдаемые явления. Довести серу до кипения и вылить тонкой струей в кристаллизатор с холодной водой. Если сера при этом загорится, закрыть отверстие пробирки куском асбеста или асбестированной сеткой. Вынуть полученную массу из воды и убедиться в ее эластичности. Сохранить образовавшуюся пластическую серу до конца занятий, чтобы проследить переход аморфной модификации в кристаллическую. Какая модификация серы является наиболее устойчивой при комнатной температуре? Объяснить свойства полученного вещества и происходящие с ним изменения.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРЫ С МЕТАЛЛАМИ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Взаимодействие серы с железом. Приготовить 3,5 г смеси, содержащей эквивалентные количества серы и железа. Для опыта следует взять порошок восстановленного железа и серы.

Смесь тщательно перемешать стеклянной палочкой. Всыпать полученную смесь в пробирку, укрепить ее вертикально в штативе. Нагреть слегка всю смесь, а затем сильно греть в одном месте у дна пробирки. Как только смесь раскалится, горелку отставить.

Наблюдать за протеканием реакции. Какое вещество образовалось в результате реакции? Отметить его цвет. Написать уравнение реакции.

б) Взаимодействие серы с алюминием. Взвесить на весах 2,4 г порошка серы и эквивалентное количество порошка алюминия. Приготовить однородную смесь серы и алюминия, насыпать ее кучкой на металлический лист или асбестовый картон и

поместить под тягой. Коснуться смеси в одном месте кончиком длинной стеклянной палочки, нагретой предварительно в пламени газовой горелки.

При проведении опыта не наклоняться над реакционной смесью!

Отметить происходящие явления. Какие наблюдаются признаки химической реакции? Написать уравнение реакции. Какие химические свойства проявляет сера при взаимодействии с металлами?

✓ 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕРЫ С ВОДОРОДОМ

Собрать прибор по рисунку 97. В шарик хлоркальциевой трубки положить немного серы, в пробирку налить раствор нитрата свинца. Пропустить через трубку ток водорода из аппарата Киппа. Убедившись в чистоте водорода, выходящего из прибора (для чего газоотводную трубку направить вверх и собрать водород в маленькую сухую пробирку), нагреть шарик с серой. Наблюдать происходящие явления. Что представляет собой осадок, образовавшийся в пробирке с раствором нитрата свинца? Почему ионы свинца являются реактивом на сероводород? Написать уравнения реакций.

✓ 6. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И ЕГО ГОРЕНИЕ

• *Сероводород очень ядовит, поэтому все работы с ним нужно проводить в вытяжном шкафу!*

Подобрать из имеющихся в лаборатории реактивов такие, при

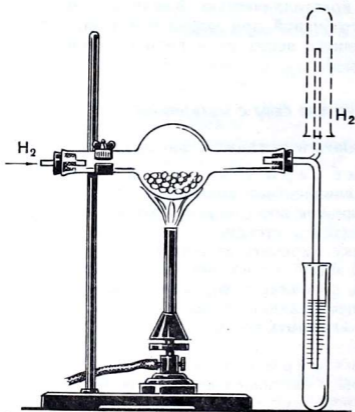


Рис. 97. Прибор для синтеза сероводорода.

Прибор состоит из хлоркальциевой трубки, в которой расплавляется сера. Водород (предварительно проверенный на чистоту!) подводится от прибора для его получения. Избыток сероводорода поглощается щелочью.

взаимодействии которых может быть получен газообразный сероводород при комнатной температуре. Проверить у преподавателя, правильно ли подобраны реактивы и их концентрация. Собрать прибор, (рис. 97). Укрепить прибор в штативе и провести в нем реакцию. Написать уравнение реакции. Когда начнется энергичное выделение газа, зажечь его у отверстия газоотводной трубки. Составить уравнение реакции полного сгорания сероводорода. Доказать экспериментально присутствие ожидаемых продуктов над пламенем горящего сероводорода с помощью влажной индикаторной бумажки и сухой воронки. Неполное сгорание сероводорода происходит в том случае, когда пламя сероводорода соприкасается с холодным телом или при недостаточном количестве кислорода.

Внести в пламя горящего сероводорода холодную фарфоровую крышку от тигля. Наблюдать образование на ней желтого налета. Что образовалось? Написать уравнение реакции неполного сгорания сероводорода. Какие химические свойства проявляет сероводород в процессах горения?

✓ 7. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДНОЙ ВОДЫ

Приготовить раствор сероводорода в воде. Можно использовать аппарат Киппа или собранный вами прибор для получения сероводорода, опустив газоотводную трубку в пробирку с водой на несколько минут.

Испытать полученный раствор нейтральным лакмусом. На какие свойства раствора указывает изменение окраски лакмуса? Написать уравнение реакции диссоциации сероводородной кислоты. Используя данные таблиц 8 и 9 (см. приложение), сделать вывод о силе сероводородной кислоты.

✓ 8. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРОВОДОРОДА

Поддействовать сероводородной водой на бромную воду и на подкисленные растворы перманганата калия и дихромата калия. Какие внешние признаки протекания химических реакций вы наблюдаете? Составить уравнения реакций. Подобрать коэффициенты.

✓ 9. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ

а) Из растворимых солей цинка, марганца, кадмия, свинца, меди получить осадки сульфидов, используя в качестве осадителя сульфид аммония. Отметить цвет образующихся осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Взяв небольшие порции осадков, поддействовать на них соляной кислотой. Отметить, какие осадки растворились. Дать объяснение наблюдаемым явлениям, пользуясь значениями произведения растворимости этих сульфидов (табл. 10).

б) Поддействовать на растворы тех же солей сероводородной водой. Почему не из всех растворов выпадают осадки.

✓ 10. ГИДРОЛИЗ СУЛЬФИДОВ

а) Несколько кристаллов сульфида натрия растворить в воде. Исследовать характер среды раствора. Объяснить происходящее изменение окраски индикатора. Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

б) К раствору соли алюминия прилить раствор сульфида аммония. Нагреть пробирку, отфильтровать образовавшийся осадок и промыть его горячей водой. Доказать экспериментально, что образовавшийся осадок является гидроксидом алюминия. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

11. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСУЛЬФИДОВ

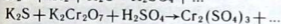
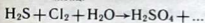
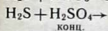
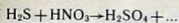
а) В пробирку налить 3—5 мл концентрированного раствора сульфида натрия и всыпать в него немного порошка серы. Нагреть раствор до кипения и добавить в него серы до образования насыщенного раствора. Наблюдать за изменением окраски раствора. Горячий раствор отфильтровать и к 1—2 мл его добавлять разбавленную HCl до кислой реакции. Наблюдать образование осадка серы (иногда сначала образование коллоидного раствора) и обнаружить выделение сероводорода. Написать уравнения реакций.

б) 2—3 г кальцинированной соды Na_2CO_3 тщательно растереть в ступке с 2—3 г серного цвета. Полученную смесь сплавить в фарфоровом тигле, закрытом крышкой. После охлаждения отметить цвет полученной массы — так называемой «серной печени», представляющей собой смесь полисульфидов. Сплав растворить в небольшом количестве воды при слабом нагревании. Испытать раствор индикаторной бумажкой. К небольшой части раствора прилить разбавленный раствор соляной кислоты. Наблюдать образование серы и выделение сероводорода. Какой вывод об устойчивости полисульфидов можно сделать на основании проделанного опыта?

Упражнения и задачи

1. Можно ли применять для получения сероводорода из сульфидов азотную кислоту? Ответ обосновать и написать соответствующие уравнения реакций.
2. Что произойдет при пропускании сероводорода через раствор иода? Написать уравнение реакции. Показать переход электронов.
3. Составить ионные уравнения реакций взаимодействия с кислотой сульфидов марганца, цинка и железа.
4. Какие из перечисленных сульфидов (Na_2S , ZnS , Al_2S_3 , PbS , Cr_2S_3) могут быть получены путем обменной реакции в водном растворе?
5. Написать уравнение реакции гидролиза CaS в молекулярной и ионной форме.
6. Предложить способ разделения ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} из раствора, содержащего смесь растворов их сульфатов. Дать объяснение.
7. Дописать уравнения реакций, подобрать коэффициенты:





8. В природном колчедане, применяемом для производства серной кислоты, содержится 45% серы. Определить массовую долю (%) дисульфида железа в природном колчедане.

9. Подкисленный серной кислотой раствор, содержащий 0,316 г перманганата калия, обесцвятился при пропускании в него сероводорода, полученного из сульфида железа (II) и кислоты. Какая масса сульфида железа (II) при этом затрачена?

10. При сжигании смеси сероводорода с кислородом получилось 100 мл оксида серы (IV), 50 мл кислорода не вступило в реакцию. Определить объемные доли (%) сероводорода и кислорода в смеси.

11. 20 г серы смешали с 30 г алюминия. Полученная смесь нагрета. Какие вещества находятся в смеси после реакции? Определить их массу.

12. Найти количество теплоты, выделяющейся при сжигании 38 г CS_2 , если стандартная энтальпия его образования $\Delta H_{298}^0 = 62,7$ кДж/моль.

XXV. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Контрольные вопросы

1. Написать графические формулы оксидов серы (IV) и (VI). Показать характер химических связей, тип гибридизации.

2. Описать химические свойства оксидов серы (IV) и (VI). Показать их различие, используя представления о строении молекул.

3. Написать уравнения реакций получения оксидов серы (IV) и (VI) в лабораторных условиях и в промышленности.

4. Охарактеризовать поведение оксида серы (IV) и его гидроксида в окислительно-восстановительных реакциях. Дать объяснение. Привести примеры соответствующих уравнений реакций.

5. Составить схему равновесий, устанавливающихся в водном растворе оксида серы (IV). Как изменится положение равновесия: а) при нагревании раствора; б) при добавлении щелочи; в) при добавлении сульфита натрия?

6. Написать графическую формулу серной кислоты. Указать характер химических связей, тип гибридизации, координационное число серы.

7. Какую роль может играть серная кислота в окислительно-восстановительных реакциях? Дать объяснение, привести примеры.

8. В чем состоит принципиальное различие в механизме взаимодействия разбавленной и концентрированной серной кислоты с металлами? Написать соответствующие уравнения реакций и схемы перехода электронов.

9. Написать графическую формулу тиосульфата натрия; указать степени окисления атомов серы; дать объяснение, какую роль играет тиосульфат натрия в окислительно-восстановительных реакциях. Привести уравнения соответствующих реакций.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Прибор для получения оксида серы (IV) по рисунку 52, б. 3) Горелка. 4) Штатив с кольцом и лапкой. 4) Водяная баня. 6) Термометр на 10—100 °С. 7) Стеклянная ванна. 8) Воронка Бюхнера. 9) Колба Бунзена. 10) Предохранительная склянка. 11) Водоструйный насос. 12) Банки с пробками (2 шт.). 13) Стаканы на 200, 100 и 50 мл. 14) Воронка. 15) Колба на 100 мл. 16) Широкие пробирки с пробками (2 шт.). 17) Штатив с пробирками. 18) Цилиндр. 19) Тугоплавкая трубка с шариком посередине. 20) U-образная трубка и две пробки с трубками (рис. 98). 21) Капельная воронка. 22) Стеклянная пластинка. 23) Фарфоровая ступка с пестиком. 24) Фарфоровая чашка. 25) Асбестовая сетка. 26) Железная ложечка для сжигания веществ. 27) Щипцы тигельные. 28) Ложка. 29. Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Магний (лента и опилки). 2. Цинк (гранул.). 3) Железо (опилки). 4) Медь (стружка). 5) Сера (кусочки и порошок). 6) Уголь

(кусочки). 7) Оксид магния MgO . 8) Оксид фосфора (V) P_2O_5 . 9) Дисульфид железа FeS_2 . 10) Сульфит натрия Na_2SO_3 . 11) Хлорид натрия $NaCl$. 12) Сульфат железа (II) $FeSO_4$. 13) Иодид калия KI . 14) Сульфат меди (кристаллогидрат) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. 15) Сульфат натрия Na_2SO_4 . 16) Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. 17) Сахар $C_{12}H_{22}O_{11}$. 18) Спирт C_2H_5OH . 19) Лед или снег. 20) Фильтровальная бумага. 21) Индикаторная бумага. 22) Вата. 23) Большая пробка. 24) Резиновые пробки для пробирок. 25) Лучинка. 26) Платинированный асбест.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Сернистая кислота H_2SO_3 (свежеприготовленная). 4) Соляная кислота HCl (2 н.). 5) Хлорид бария $BaCl_2$ (1 н.). 6) Перманганат калия $KMnO_4$ (0,1 н.). 7) Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ (0,5 н.). 8) Сульфит натрия Na_2SO_3 (свежеприготовленный). 9) Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ (0,5 н.). 10) Иодид калия KI (0,1 н.). 11) Бромная вода. 12) Иодная вода. 13) Сероводородная вода. 14) Хлорная вода. 15) Фуксин. 16) Лакмус.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА СЕРЫ (IV)

(Опыт б) проводить в вытяжном шкафу)

а) Получение оксида серы (IV) при обжиге дисульфида железа. Написать уравнение реакции обжига дисульфида железа FeS_2 . Составить схему перехода электронов.

Провести опыт, для чего положить несколько кусочков FeS_2 в шарик тугоплавкой трубки, укрепить последнюю наклонно в штативе и затем накалывать шарик в пламени горелки. (Опыт можно проводить и в тугоплавкой пробирке.) Обнаружить выделяющийся оксид серы (IV) по запаху (*осторожно!*).

б) Получение оксида серы (IV) из сульфита натрия. Собрать прибор по рисунку 52, б. В колбу положить 2—3 ложечки сульфита натрия. В капельную воронку налить концентрированную H_2SO_4 .

Почему для опыта берут твердую соль и концентрированную H_2SO_4 ? Каким методом следует собирать выделяющийся газ?

Приливать по каплям серную кислоту в колбу.

Собрать выделяющийся газ в стакан (или цилиндр) и в две широкие пробирки, которые после наполнения газом хорошо закрыть пробками, а стакан (цилиндр) — стеклянной пластинкой. Затем насытить оксидом серы (IV) 50—100 мл воды. Для этого отводную трубку от прибора опустить в колбу с водой. Следить за тем, чтобы воду не затянуло в колбу с реакционной смесью. В конце опыта смесь для получения SO_2 можно слабо подогреть. Пробирки и стакан с оксидом серы (IV), а также раствор оксида серы (IV) сохранить для следующих опытов. Написать уравнение реакции получения оксида серы (IV). Можно ли воспользоваться для получения SO_2 из Na_2SO_3 соляной или азотной кислотой? Дать объяснение.

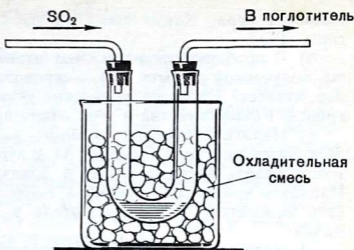
2. СВОЙСТВА ОКСИДА СЕРЫ (IV)

(Опыт а) проводить в вытяжном шкафу)

а) Сжижение оксида серы (IV). Ознакомиться по справочнику с физическими константами оксида серы (IV). При каких условиях можно получить жидкий оксид серы (IV)? Провести

Рис. 98. Сжигание оксида серы (IV).

U-образная трубка соединяется газоотводной трубкой с прибором, в котором получают оксид серы (IV). U-образная трубка помещается в ванну с охлаждающей смесью из 2 частей снега или толченого льда и 1 части поваренной соли. Оксид серы (IV) охлаждается в U-образной трубке, сжигается и собирается в ней.



опыт, для чего стеклянную ванну наполнить доверху охлаждающей смесью. В смесь поместить U-образную трубку с тонкими стенками и присоединить к ней, как указано на рисунке 98, газоотводную трубку от прибора, в котором получают SO_2 (см. опыт 1 б). Через 10—15 мин в трубке собирается немного жидкого SO_2 . Вынуть трубку из охлаждающей смеси и наблюдать кипение жидкого SO_2 . Подогреть трубку ладонью. Что наблюдается?

Вылить оставшийся жидкий SO_2 в маленький стакан, поставленный на большую пробку, смоченную водой, и наблюдать замерзание стакана к пробке. Объяснить наблюдаемые явления.

б) Затухание горячей лучинки в оксиде серы (IV). В пробирку, наполненную оксидом серы (IV), внести горящую лучинку. Что наблюдается? Дать объяснение.

в) Растворимость оксида серы (IV) в воде. Пробирку с оксидом серы (IV), полученным в опыте 1 б), опрокинуть в ванну с водой, открыть пробку. Наблюдать поднятие воды в пробирке, ускоряющееся при покачивании пробирки.

Объяснить наблюдаемые явления. Закрывать пробирку под водой пробкой и вынуть из воды. Разлить полученный раствор в две пробирки. В одну пробирку добавить нейтральный раствор лакмуса, в другую бросить кусочки ленты магния. Что наблюдаете? На основании этих опытов сделать вывод о химическом характере полученного соединения. Составить уравнения реакций. Написать выражения констант ступенчатой диссоциации сернистой кислоты и поставить в уравнения их числовые значения из таблицы 9. К каким по силе электролитам относится сернистая кислота?

3. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА СЕРЫ (IV) И СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ

а) В стакан, наполненный оксидом серы (IV), внести горящую ленту магния, держа ее щипцами. Что наблюдаете? Что представляет собой белое вещество, образующееся при реакции? Написать уравнение реакции, имея в виду, что вторым продуктом реакции

является сера. Какие свойства проявляет в этом опыте оксид серы (IV)?

б) В пробирке провести опыт взаимодействия сернистой кислоты, полученной в опыте 1 б), с сероводородной водой. Почему раствор мутнеет? Написать уравнение реакции и схему перехода электронов. Какие свойства в этом опыте проявляет сернистая кислота?

в) Налить в пробирку немного раствора HCl и насытить его SO_2 . Затем опустить в раствор 1—2 кусочка цинка. Через несколько минут отлить часть раствора и доказать присутствие в нем H_2S . Написать уравнения реакций и схему перехода электронов. Показать окислитель и восстановитель в этой реакции. Какова роль цинка?

г) Налить в одну пробирку немного бромной воды, в другую — иодной воды, в третью — раствор перманганата калия и в четвертую — раствор дихромата калия, в последнюю прибавить немного разбавленной H_2SO_4 . Затем во все пробирки прилить раствор H_2SO_3 . Объяснить изменение цвета растворов во всех пробирках. Составить уравнения всех четырех реакций и схемы перехода электронов, имея в виду, что ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} , ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — до иона Cr^{3+} . Какие свойства проявляет в этих опытах H_2SO_3 ?

Ознакомиться по таблице 12 с величинами стандартных окислительно-восстановительных потенциалов и подтвердить соответствующими расчетами возможность окисления H_2SO_3 хлором, бромом, перманганатом калия, дихроматом калия в кислой среде.

4. ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ФУКСИНА СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

К разбавленному раствору фуксина в пробирке прибавить раствор сернистой кислоты. Что наблюдаете? Нагреть полученный раствор. Объяснить происходящие явления.

В каких случаях для процессов отбеливания предпочтительнее применять SO_2 , чем сильные окислители, например хлор? Почему?

5. РЕАКЦИЯ НА H_2SO_3 И ЕЕ СОЛИ

К свежеприготовленному раствору H_2SO_3 или какой-нибудь ее соли прилить раствор BaCl_2 . Что представляет собой выпадающий осадок? Каков его цвет? Испытать растворимость осадка в HCl . Написать уравнение реакции. Объяснить причину растворения осадка в HCl .

Часто в растворе присутствует ион SO_4^{2-} , образовавшийся при окислении H_2SO_3 , и осадок полностью не растворяется. Поэтому опыт лучше проводить следующим образом: в две пробирки поместить по небольшой, но одинаковой порции осадка. В одну добавить разбавленной HCl , в другую — такой же объем воды, взболтать. Наблюдать, что помутнение раствора в первой пробирке значительно меньше, чем во второй.

6. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА СЕРЫ (VI)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Контактный способ получения оксида серы (VI). Наполнить SO_2 сухую банку. После наполнения банку немного наклонить, чтобы часть SO_2 вытек и заменился воздухом, и затем, закрыв ее пробкой или стеклянной пластинкой, два-три раза перевернуть (зачем?). На железной ложечке прокалить в пламени горелки кусочек платинированного асбеста и, быстро открыв пробку, внести его в банку. Наблюдать образование белого дыма вокруг платинированного асбеста. Какую роль в этой реакции играет платина? Написать уравнение реакции.

б) Образование серной кислоты при окислении SO_2 азотной кислотой. Наполнить банку SO_2 и внести в нее стеклянную палочку, смоченную концентрированной HNO_3 . Наблюдать образование тумана и бесцветных кристаллов нитрозилсерной кислоты NOHSO_4 (на палочке). Смыть кристаллы в пробирку небольшим объемом воды и к полученному раствору добавить немного раствора BaCl_2 . Что наблюдаете? Написать уравнения реакций образования NOHSO_4 , получения серной кислоты и ее обнаружения.

7. СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(Опыты а), в), г (2) и д) проводить в вытяжном шкафу)

а) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с неметаллами. В фарфоровых чашках при осторожном нагревании провести реакции между концентрированной H_2SO_4 и неметаллами: в одной — с серой, в другой — с углем. Установить (по запаху), какой газ выделяется (*осторожно!*). Написать уравнения реакций.

Какие свойства проявляет концентрированная H_2SO_4 в этих реакциях?

б) Действие разбавленной H_2SO_4 на металлы. Получить у преподавателя образцы металлов (медь, цинк, железо, алюминий и т. п.). Исходя из положения этих металлов в электрохимическом ряду напряжений металлов, сделать предположительный вывод о возможности протекания реакций между этими металлами и разбавленной H_2SO_4 . Доказать опытным путем, все ли взятые металлы взаимодействуют с разбавленной (2 н.) H_2SO_4 .

Отметить различие в скорости протекания реакций и дать объяснения, используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов (табл. 12).

Доказать опытным путем, какой газ выделяется в результате реакций. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Какой ион является в этих реакциях окислителем?

в) Действие концентрированной серной кислоты на металлы.

1) В пробирке при слабом нагревании провести реакцию между медью и концентрированной серной кислотой. Установить по запаху (*осторожно!*), какой газ выделяется. После опыта, когда пробирка остынет, отлить 2—3 мл раствора в другую пробирку, добавить 5—6 мл воды и взболтать. Отметить цвет раствора и сделать вывод, какие ионы присутствуют в растворе. Написать уравнение реакции концентрированной H_2SO_4 с медью.

2) Подействовать концентрированной H_2SO_4 на цинк. Пробирку немного подогреть. Установить по запаху (*осторожно!*), какой газ выделяется. Продолжать нагревание. Наблюдать помутнение раствора, объяснить его причину. Фильтровальной бумагой, смоченной раствором соли свинца, или по запаху (*осторожно!*) обнаружить выделение сероводорода.

Написать уравнения происходящих реакций между цинком и концентрированной H_2SO_4 , отличающихся друг от друга продуктами восстановления серной кислоты. Дать схему перехода электронов и объяснить подбор коэффициентов.

Объяснить разницу в действии концентрированной H_2SO_4 на цинк и медь, используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов (табл. 12).

• В чем принципиальное отличие этих реакций от реакций взаимодействия разбавленной H_2SO_4 с металлами?

г) Дегидратирующие свойства серной кислоты. 1) Действие серной кислоты на клетчатку. Стеклой палочкой, смоченной раствором H_2SO_4 (1 : 1), написать что-либо на листе фильтровальной бумаги, а затем подсушить бумагу над пламенем горелки. Объяснить наблюдаемые явления, имея в виду, что общая формула клетчатки $(C_6H_{10}O_5)_x$.

2) Действие серной кислоты на сахар. В химический стакан (100—150 мл) поместить 10 г мелко истолченного сахара, добавить 1 мл воды до образования кашицы и 4—5 мл концентрированной H_2SO_4 . Размешать стеклой палочкой до получения однородной массы и, оставив стеклой палочку в стакане, наблюдать за происходящим. Написать уравнение реакции, имея в виду, что формула сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Какой из двух образующихся газов можно обнаружить по запаху? (*Осторожно!*)

д) Взаимодействие серной кислоты с солями других кислот. Из имеющихся в лаборатории твердых солей подобрать такие, которые будут взаимодействовать с концентрированной H_2SO_4 . Поместить понемногу твердых солей в пробирку. Добавить концентрированную H_2SO_4 и нагреть на водяной бане. Исследовать цвет и запах (*осторожно!*) получающихся летучих веществ. С помощью мокрой индикаторной бумажки установить характер получающихся веществ. Написать уравнения соответствующих реакций и дать объяснения.

8. РЕАКЦИЯ НА ИОН SO_4^{2-}

Пользуясь таблицей растворимости солей (табл. 3), установить, какие катионы могут являться реактивами на ион SO_4^{2-} . Провести соответствующие реакции, отметить цвет и вид осадков.

Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Испытать отношение полученных осадков к HCl . Сравнить действие HCl на BaSO_3 и BaSO_4 . Дать объяснение.

9. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

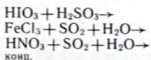
а) Получение тиосульфата натрия. Растворить при нагревании в колбе 10 г сульфита натрия в 20 мл воды. Внести в колбу 3—4 г серы, предварительно смоченной спиртом, и нагреть смесь до кипения. Прокипятив ее на малом пламени 10—15 мин (если процесс закончился, то реакция раствора на лакмус будет нейтральной), отфильтровать горячий раствор от избытка серы в фарфоровую чашку и упарить его на водяной бане до начала кристаллизации. Затем охладить раствор снегом (льдом) и выпавшие кристаллы отсосать на воронке Бюхнера. Воронку опрокинуть на листок чистой фильтровальной бумаги и постукиванием по воронке снять кристаллы вместе с круглым фильтром. Покрывать кристаллы сухим листом фильтровальной бумаги и, прижимая ладонью, удалить последние следы раствора. Затем оставить кристаллы на воздухе на 10—15 мин, изредка перемешивая стеклянной палочкой. Если кристаллы сухие, то они не прилипают к стеклянной палочке. Написать уравнение реакции. Полученные сухие кристаллы тиосульфата натрия взвесить и определить процент выхода. Полученное вещество можно использовать для опыта б).

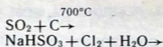
б) Восстановительные свойства тиосульфата натрия. В две пробирки с раствором тиосульфата натрия прибавить: в одну — хлорную, в другую — бромную воду. Доказать, что в растворе имеются ионы SO_4^{2-} . Как они образовались? Написать уравнение реакции взаимодействия тиосульфата натрия с хлором и бромом с участием воды и схему перехода электронов.

К раствору тиосульфата натрия прилить немного раствора крахмала и добавлять по каплям иодную воду. Почему исчезает окраска иода? Написать уравнение реакции между тиосульфатом натрия и иодом с образованием тетраионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Составить схему перехода электронов. Добавлять иодную воду до тех пор, пока раствор не окрасится в синий цвет. Дать объяснение.

Упражнения и задачи

1. Как можно получить сульфит и гидросульфит калия?
2. Какие свойства проявляют соединения серы (IV) в данных окислительно-восстановительных процессах:





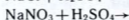
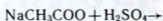
Дописать уравнения реакций, подобрать коэффициенты.

3. Почему нельзя применять серную кислоту: а) для получения оксида углерода (IV) из карбоната кальция; б) для получения водорода действием на нее свинцом?

4. Какие из следующих газов: CH_4 , H_2Se , CO_2 , NH_3 , H_2S — нельзя осушать пропуская через концентрированную H_2SO_4 ? Дать объяснение и составить соответствующие уравнения реакций.

5. Почему при производстве H_2SO_4 контактным способом оксид серы (VI) растворяют не в воде, а в концентрированной H_2SO_4 ?

6. При каких условиях будут протекать реакции:



7. Дописать уравнения реакций, протекающих между концентрированной H_2SO_4 и следующими веществами, подобрать коэффициенты:



8. При действии на 0,1 М раствор тиосульфата натрия избытка H_2SO_4 было получено 4,8 г серы. Какой объем раствора тиосульфата натрия был взят для реакции?

9. Для поглощения всего хлора из 2 л смеси его с азотом (при н. у.) потребовалось израсходовать 3,16 г тиосульфата натрия. Определить объемные доли (%) хлора и азота в газовой смеси.

10. Рассчитать, какую массу 75%-ного раствора H_2SO_4 можно получить из 1 т флотационных хвостов, содержащих 40% серы.

11. Какую массу высокопроцентного олеума с содержанием 60% свободного SO_3 можно получить из 5 т пиритного концентрата, содержащего 45% серы?

12. Рассчитать, какой объем займет при 20 °С и 95 кПа оксид серы (IV), полученный действием кислоты на 0,6 моль сульфита натрия.

13. Какой объем воздуха, приведенный к н. у., нужен для обжига 5 т пирита, содержащего 70% FeS_2 ?

XXVI. АЗОТ И ЕГО ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома азота.

2. Какую максимальную ковалентность и какие степени окисления проявляет азот в соединениях? Привести примеры.

3. Пользуясь методом МО, построить энергетическую диаграмму и привести электронную формулу молекулы азота.

4. Из каких веществ и при каких условиях получают азот в лаборатории? Написать уравнения реакций.

5. Какие водородные соединения азота известны? Написать их формулы и названия. Какими свойствами они обладают в окислительно-восстановительных реакциях?

6. Объяснить строение молекулы аммиака с позиций метода ВС. Какова пространственная структура молекулы? Полярность молекулы? Какие свойства аммиака обусловлены таким строением молекулы?

7. Из каких веществ и при каких условиях получают аммиак в лаборатории? Написать уравнения реакций.

8. Какими реакциями можно охарактеризовать химические свойства аммиака? Написать уравнения соответствующих реакций.

9. Какие продукты получаются при нагревании следующих солей: NH_4Br , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4NO_3 и NH_4NO_2 ? Написать уравнения реакций.

Приборы и посуда. 1) Прибор для определения состава воздуха по рисунку 99: штатив с двумя лапками, бюретка емкостью 50 мл (2 шт.), пробка с газоотводной трубкой, резиновые трубки (2 шт.). 2) Прибор для получения аммиака из азота и водорода по рисунку 100: штатив с лапкой, горелка, аппарат Киппа, колба емкостью 1 л, тугоплавкая трубка, пробки с трубками (3 шт.), зажим винтовой, резиновые трубки (2 шт.). 3) Прибор по рисунку 101. 4) Прибор по рисунку 102. 5) Прибор по рисунку 103. 6) Бюретка. 7) Штатив с лапкой. 8) Горелка. 9) Фарфоровая чашка. 10) Стеклянная ванна. 11) Стеклянная трубка длиной 20—25 см. 12) Цилиндры или широкие пробирки с пробками (2 шт.). 13) Стеклянные пластинки (2 шт.). 14) Стеклянные палочки (2 шт.). 15) Шпатель. 16) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Железо (опилки и порошок). 2) Цинк (гранул.). 3) Оксид марганца (IV) MnO_2 (прокаленный). 4) Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 5) Нитрат аммония NH_4NO_3 . 6) Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. 7) Хлорид аммония NH_4Cl . 8) Нитрат калия KNO_3 . 9) Гидразин N_2H_4 или сульфат гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. 10) Хлорид гидросиламина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. 11) Асбест или стеклянная вата. 12) Индикаторная бумажка. 13) Фильтровальная бумага. 14) Лучинка.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 1:5). 2) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 3) Аммиак водный (25%-ный и 2 н.). 4) Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (насыщ.). 5) Хлорид аммония NH_4Cl (насыщ. и 2 н.). 6) Фенолфталеин (спиртовой). 7) Пирогаллол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (свежеприготовленный щелочной)¹. 8) Иодная вода¹.

1. СОСТАВ ВОЗДУХА

Собрать прибор по рисунку 99. Для этого две бюретки емкостью 50 мл соединить при помощи резиновой пробки и трубок стеклянной и резиновой. На последнюю поместить зажим 3, а на узкий конец бюретки надеть резиновую трубку с зажимом 4. Вместо бюретки 2 можно взять стеклянную трубку диаметром 0,5—1 см или резиновую трубку с воронкой (рис. 64). Открыть оба зажима и через бюретку 2 налить воды столько, чтобы она заполнила резиновую трубку и вошла в бюретку 1 немного выше деления 0. Закрыть зажим 4 и проверить прибор на герметичность (работа III, опыт 2). Затем передвижением бюретки 2 привести воду в обоих сосудах к одному уровню (каково давление в бюретке 1?) и отметить уровень воды в бюретке 1. Закрыть зажим 3, вылить воду из бюретки 2 и налить в нее (около половины) свежеприготовленный щелочной раствор пирогаллола, следя за тем, чтобы в резиновой трубке не осталось пузырей. Открыв зажим 3, опускать и поднимать бюретку 2, для того чтобы вода смешалась с раствором пирогаллола. Затем снять бюретку 1 со штатива и взбалтывать в ней раствор пирогаллола в течение 5—10 мин, время от времени также опускать и поднимать бюретку 2 для перемешивания раствора. Когда весь кислород поглотится (как это определить?), стряхнуть жидкость, если она застряла вверху бюретки 1, и снова укрепить последнюю в штативе. Привести

¹ В 100 мл воды растворить 120 г гидроксида калия и 5 г пирогаллола.

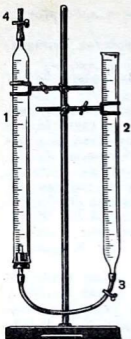


Рис. 99. Прибор для определения состава воздуха:
1, 2 — бюретки; 3, 4 — зажимы.

жидкость в обоих сосудах к одному уровню и отметить его в бюретке 1.

Разобрать прибор, предварительно вылив из него жидкость и ополоснув его водой. Измерить объем бюретки 1 от деления 50 до зажима 4, наливая в нее воду из бюретки.

Форма записей наблюдений и результатов вычислений

1. Уровень воды в бюретке 1 до опыта.
2. Уровень воды в бюретке 1 после опыта.
3. Объем бюретки 1 от деления 50 до зажима.
4. Объем воздуха, взятого для анализа.
5. Объем поглощенного кислорода.
6. Содержание кислорода и азота (вместе с инертными газами) в воздухе в процентах по объему.

2. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТА И ЕГО СВОЙСТВА

а) В пробирку насыпать смесь: 3 г измельченного KNO_3 и 60 г железных опилок. (Если взять порошкообразное железо, то реакция протекает очень бурно.) Затем положить неплотный комок ваты для задержания частиц соли, закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепить в штативе. Смесь нагревать не очень сильно и после вытеснения воздуха из пробирки собрать выделяющийся газ в цилиндр (широкую пробирку) над водой. Когда цилиндр (пробирка) наполнится газом, закрыть его под водой стеклянной пластинкой и вынуть из ванны. Написать уравнение реакции (образуются оксиды калия и железа).

Отметить физические свойства азота (цвет, запах, растворимость в воде). В цилиндр с азотом внести горящую лучинку. Что наблюдается? Как отличить азот от оксида углерода (IV)?

б) Положить в пробирку 2 г измельченного нитрита натрия и прилить 4—5 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, закрепить в штативе и осторожно нагревать. Через 1—2 мин после начала реакции (почему?) собрать выделяющийся газ в цилиндр (широкую пробирку) над водой. После наполнения цилиндра газом закрыть его стеклянной пластинкой и вынуть из ванны. Написать уравнение реакции разложения нитрита аммония. Объяснить, почему вместо NH_4NO_2 можно пользоваться смесью солей NaNO_2 и NH_4Cl .

Охарактеризовать физические свойства азота. В цилиндр (пробирку) с азотом внести горящую лучинку (что происходит?) или

вливать известковой воды и взболтать. Изменяется ли известковая вода?

3. ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКА

а) Собрать прибор по рисунку 100. Аппарат Киппа 1 зарядить цинком и серной кислотой (1:5) для получения водорода. В трубку из тугоплавкого стекла 2 поместить немного восстановленного железа, закрыть трубку с двух сторон тампонами из асбеста или стеклянной ваты и пробками со стеклянными трубками. На конец стеклянной трубки 3 положить полоску влажной фильтровальной бумаги, смоченной раствором фенолфталеина, и поместить в пробирку 4. Закрыть винтовой зажим 5 на резиновой трубке, соединяющей большую колбу (не менее 1 л) с широкой трубкой. Вынуть пробку из колбы и пустить ток водорода из аппарата Киппа. Убедившись в чистоте водорода (как это проделать?), подожечь его у отверстия трубки и, повертывая кран у аппарата Киппа, сделать пламя водорода небольшим. Закрыть колбу пробкой. Водород сначала продолжает гореть в колбе, а затем, когда весь кислород будет израсходован, пламя гаснет. В колбе создается разрежение, и водород входит в нее из аппарата Киппа (жидкость заполняет средний шар).

Через некоторое время давление повышается, и жидкость вытесняется из среднего шара аппарата. Образовавшуюся смесь азота с водородом пропустить в трубку с порошком железа, постепенно отвинчивая зажим 5. Следить за тем, чтобы жидкость из воронки аппарата Киппа опускалась медленно и ток водорода был несильный. Когда из трубки с железом будет вытеснен воздух, слегка ее нагревать. Через 1—2 мин наблюдать покраснение фенолфталеиновой бумаги. Объяснить, почему изменился ее цвет.

Так как одна и та же порция железа может быть использована несколько раз, то, окончив нагревание, продолжать пропускать

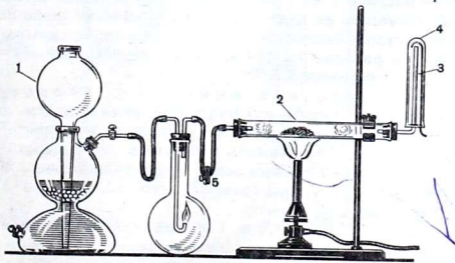


Рис. 100. Прибор для получения аммиака из азота и водорода: 1 — аппарат Киппа; 2 — трубка из тугоплавкого стекла; 3 — газоотводная трубка; 4 — пробирка; 5 — зажим.

водород до тех пор, пока трубка не охладится, и затем закрыть ее с двух сторон резиновыми пробками.

Какую роль в этой реакции играет железо? Почему одна и та же порция его может быть использована несколько раз? Написать уравнение реакции.

Если по какой-либо причине опыт требуется повторить, то прежде всего из колбы нужно удалить водород. Как это сделать? Что произойдет, если проводить опыт с колбой, в которой остался водород?

6) Собрать из сухих пробирок прибор по рисунку 101. Хлорид аммония и гашеную известь в приблизительно равных объемах тщательно перемешать в фарфоровой чашке. Происходит ли образование аммиака при этих условиях? Полученную смесь всыпать в пробирку (до половины), которую затем закрыть пробкой с газоотводной трубкой и закрепить в штативе так, чтобы дно ее было несколько выше отверстия (почему?). Не сильно нагревать смесь и собирать выделяющийся аммиак в пробирку. (Почему ее надо повернуть вверх дном?) Через несколько минут, когда пробирка наполнится аммиаком (как в этом убедиться?), осторожно снять ее с трубки, не переворачивая, закрыть сухой пробкой и сохранить для следующего опыта.

4. СВОЙСТВА АММИАКА

а) Растворение аммиака в воде. Пробирку с аммиаком, полученным в предыдущем опыте, опустить отверстием вниз в ванну с водой, под водой открыть пробку и слегка покачать пробирку. Что наблюдается? Когда вода перестанет подниматься, закрыть пробирку под водой и вынуть ее из ванны. Испытать полученный раствор индикаторной бумажкой. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции. Часть полученного раствора нагреть до кипения. Изменяется ли интенсивность запаха? Прокипятить раствор 2—3 мин, испытать его реакцию индикаторной бумажкой. Отметить ее цвет. Написать уравнение реакции. Какие равновесия устанавливаются в водном растворе аммиака? Как смещаются эти равновесия при нагревании раствора? Дать объяснение.

б) Взаимодействие аммиака с хлороводородом. Один цилиндр (пробирку) наполнить аммиаком (см. опыт 3 б), второй — хлороводородом (работа XX, опыт 6) и закрыть стеклянными пластинками (пробками). Соединить их отверстиями так, чтобы цилиндр с аммиаком был сверху. Вынуть пластинки и несколько раз перевернуть цилиндры (зачем?). Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

в) Горение аммиака. Собрать прибор по рисунку 102. В пробирку 1 налить 2—3 мл концентрированного раствора аммиака и закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой. В пробирку 2 поместить немного смеси бертолетовой соли с прокаленным оксидом марганца (IV) (работа XXIII, опыт 1а). Пробирки расположить так, чтобы

конец газоотводной трубки находился над отверстием пробирки 2. Нагревать смесь $KClO_3$ и MnO_2 . Когда начнет выделяться кислород (как это обнаружить?), слабо нагреть раствор аммиака. Выделяющийся аммиак подожечь у конца газоотводной трубки.

Отметить цвет его пламени. Написать уравнение реакции и схему перехода электронов.

3. РЕАКЦИЯ НА ИОН АММОНИЯ

В пробирку налить немного раствора соли аммония, например NH_4Cl , прибавить 1—2 мл раствора $NaOH$ и нагреть. Поднести к отверстию пробирки, не касаясь ее стенок, смоченную водой индикаторную бумажку. Как изменился ее цвет? Написать уравнения реакций.

Так как из всех газов только аммиак с водой образует щелочь, то изменение цвета индикаторной бумажки в парах указывает, что в растворе присутствует ион NH_4^+ .

В том случае, когда объем выделяющегося аммиака довольно большой, его можно обнаружить по запаху.

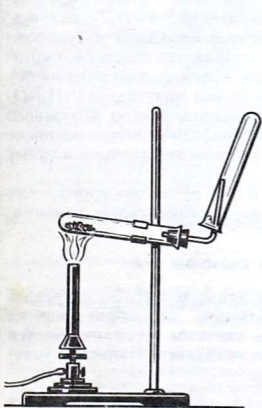


Рис. 101. Прибор для получения аммиака из соли аммония.

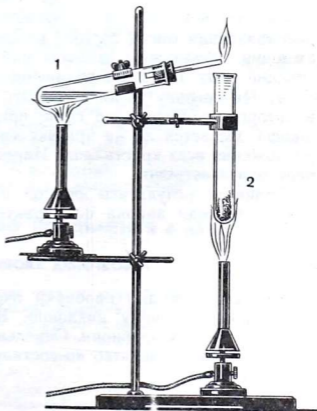


Рис. 102. Прибор для горения аммиака в кислороде:
1 — пробирка с концентрированным раствором аммиака; 2 — пробирка для получения кислорода.

6. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЛЕЙ АММОНИЯ

(Опыты б) и в) проводить
в вытяжном шкафу)

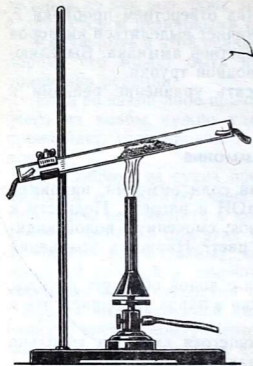


Рис. 103. Термическое разложение хлорида аммония.

а) В стеклянную трубку (длиной 20—25 см) поместить посередине NH_4Cl плотным слоем толщиной 3—4 см, спрессовывая соль при помощи палочек. В каждый конец трубки положить по кусочку влажной индикаторной бумажки. Укрепив трубку в штативе наклонно, нагревать нижнюю часть слоя (рис. 103) до тех пор, пока одна из вложенных индикаторных бумажек в концах трубок не изменит своего цвета. Под действием каких газов произошло это изменение? Чем обусловлено разделение этих газов? Написать уравнение реакции разложения хлорида аммония.

б) Положить несколько кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на крышку тигля и нагреть на сетке. При 357°C $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ разлагается, отщепляя аммиак и плавясь;

расплавленная масса состоит из смеси гидросульфата и сульфата аммония. Обнаружить выделяющийся аммиак, проделав соответствующий опыт. Написать уравнение разложения сульфата аммония.

в) На крышку тигля поместить несколько кристаллов NH_4NO_3 и осторожно нагреть на сетке при спущенном стекле вытяжного шкафа. Остается ли на крышке тигля какое-либо вещество после разложения всех кристаллов? Написать уравнение реакции и схему перехода электронов.

Сравнить результаты опытов а), б) и в) и объяснить, как влияет природа аниона на характер разложения солей аммония.

7. ВОЗГОНКА ХЛОРИДА АММОНИЯ

Поместив на дно пробирки очень немного NH_4Cl , нагревать его, держа пробирку наклонно. Наблюдать, что образуется на холодных частях пробирки. Определить опытным путем, отличается ли возогнанное вещество по составу от исходного. Написать уравнения реакций.

8. СВОЙСТВА ГИДРАЗИНА И ГИДРОКСИЛАМИНА

а) В пробирку налить 4—5 мл воды, прибавить к ним две капли гидразина или несколько кристаллов сульфата гидразина, взболтать и затем влить несколько капель иодной воды. Что происходит?

Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет гидразин и его производные?

б) Налить в пробирку 4—5 мл воды и растворить в ней несколько кристалликов хлорида гидросиламина. Прибавить несколько капель иодной воды. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Какую роль играет в реакции хлорид гидросиламина?

Упражнения и задачи

1. Для получения азота в лаборатории пропускают воздух, очищенный от пыли и CO_2 , через трубку с раскаленными медными стружками или разлагают нагреванием нитрит аммония. Имеется ли различие в составе газа, полученного в первом и во втором случаях?

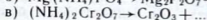
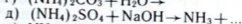
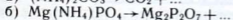
2. Какие вещества применяют для осушения аммиака? Какие вещества, поглощающие влагу, нельзя применять для этой цели и почему?

3. Изменится ли концентрация гидроксид-ионов в водном растворе аммиака при добавлении к нему хлорида аммония? Дать объяснение.

4. Каким образом можно отличить хлорид аммония от хлорида натрия? Написать уравнение реакции.

5. Чем обусловлено применение нашатыря при паянии? Написать уравнение реакции.

6. Дописать уравнения реакций и указать, при каких условиях они протекают:



7. Какой объем воздуха, приведенный к н. у., потребуется для обжига 1 т концентрата, содержащего 90% сульфида цинка?

8. Для синтеза аммиака применяется смесь азота с водородом, которая имеет состав: 25% азота и 75% водорода (по объему). Вычислить состав этой смеси: а) в процентах (по массе); б) в молях на литр (при н. у.).

9. Какой объем, приведенный к н. у., будет занимать аммиак, полученный из смеси 50 г хлорида аммония с 70 г гашеной извести?

10. Какой объем 2 н. раствора HCl потребуется для нейтрализации 20 мл 8%-ного раствора аммиака, плотность которого равна $0,967 \text{ г/см}^3$?

11. Какую массу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ можно получить при взаимодействии H_2SO_4 с 1 кг аммиака? Какой объем 60%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$) будет при этом затрачен?

12. На упаривание поступает 1 т 56%-ного раствора аммиачной селитры. После упаривания раствор имеет концентрацию 96%. Сколько удалено воды из раствора?

XVII. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Контрольные вопросы

1. Написать формулы всех известных оксидов азота. Указать характер химических связей и, если имеется гибридизация, указать ее тип.

2. Указать, какие из оксидов азота подвергаются полимеризации, и объяснить почему. При каких условиях этот процесс протекает наиболее полно?

3. Объяснить строение молекулы оксида азота (II) с позиций метода МО. Написать электронную формулу молекулы NO.

4. Перечислить способы получения оксида азота (II), указать, при каких условиях протекают реакции, и написать соответствующие уравнения.

5. Каковы химические свойства оксида азота (IV)? Написать уравнение реакции между NO_2 и водой и объяснить его.

6. Написать графические формулы азотистой и азотной кислот. Указать характер химических связей и тип гибридизации.

7. Какие свойства проявляют нитриты в окислительно-восстановительных реакциях? В какой среде протекают эти реакции? Привести примеры.

8. Написать уравнения реакций получения азотной кислоты из аммиака и указать, при каких условиях протекают реакции.

9. Какими свойствами обладает HNO_3 ? От каких факторов зависит состав веществ, до которых она восстанавливается? Привести примеры реакций между металлами и азотной кислотой, в результате которых продуктами восстановления HNO_3 являются NO_2 , NO , N_2O , N_2 и NH_3 .

10. Какова растворимость солей азотной кислоты? Какие нитраты в растворе подвергаются гидролизу? Написать уравнения реакций.

11. Как относятся нитраты различных металлов к нагреванию? Дать объяснение. Написать уравнения реакций.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Прибор по рисунку 104. 3) Прибор по рисунку 105. 4) Прибор по рисунку 106. 5) Прибор по рисунку 107. 6) Прибор по рисунку 52, б. 7) Аппарат Киппа, заряженный на сероводород. 8) Штатив с кольцом и лапкой. 9) Горелка. 10) Фарфоровая ступка с пестиком. 11) Фарфоровая чашка. 12) Воронка. 13) Цилиндры (3 шт.). 14) Пробирка с пробкой. 15) Стеклянная ванна. 16) Шипцы тигельные. 17) Асбестовая сетка. 18) Песочная баня. 19) Зажимы (2 шт.). 20) Железная ложечка для сжигания веществ. 21) Стеклянные пластинки (3 шт.). 22) Изогнутая трубка. 23) Стеклянные палочки (2 шт.). 24) Штатив с пробирками. 25) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Алюминий (кусочки). 2) Медь (стружки и проволока). 3) Олово (гранул.). 4) Цинк (гранул.). 5) Железо (опилки). 6) Сера (кусочки). 7) Фосфор (красный). 8) Оксид марганца (IV) MnO_2 (прокаленный). 9) Сульфид железа FeS . 10) Нитрат калия KNO_3 . 11) Хлорат калия KClO_3 . 12) Хлорид кальция CaCl_2 (гранул.). 13) Нитрат меди $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 14) Нитрат натрия NaNO_3 . 15) Хлорид натрия NaCl . 16) Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. 17) Нитрат серебра AgNO_3 . 18) Лед или снег. 19) Стеклянная вата. 20) Индикаторная бумага. 21) Фильтровальная бумага. 22) Лучинка. 23) Кусочек шерстяной ткани.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 ($\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$, 1:1 и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Соляная кислота HCl ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$, 1:1 и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 5) Аммиак водный (25%-ный). 6) Хлорид бария BaCl_2 (1 н.). 7) Сульфат железа (II) FeSO_4 (свежеприготовленный, насыщ.). 8) Иодид калия KI (0,1 н.). 9) Перманганат калия KMnO_4 (0,1 н.). 10) Нитрит натрия NaNO_2 (1 н.). 11) Лакмус (или фуксин). 12) Крахмальный клейстер.

1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДА АЗОТА (I)

Положить в пробирку немного нитрата аммония и осторожно (почему?) нагреть. К отверстию пробирки поднести тлеющую лучинку. Что наблюдается? Каков состав выделяющегося газа? Отметить его цвет и запах. Написать уравнение реакции.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА (II)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Собрать прибор по рисунку 104. В колбу поместить 10—15 г медных стружек, в капельную воронку налить разбавленную (1:1) азотную кислоту. Прилить немного кислоты к медным стружкам. Если реакция сразу не начнется, очень слабо погреть. Объяснить изменение цвета газа в колбе.

Когда выходящий из трубки газ на воздухе начнет окрашиваться в бурый цвет (почему?), собрать его в три цилиндра (банки). Если потребуется, понемногу приливать кислоту из воронки в колбу. После наполнения цилиндров оксидом азота (II) закрыть их под водой стеклянными пластинками, вынуть из ванны и сохранить их до опыта 3. Отметить цвет газа. Написать уравнение реакции.

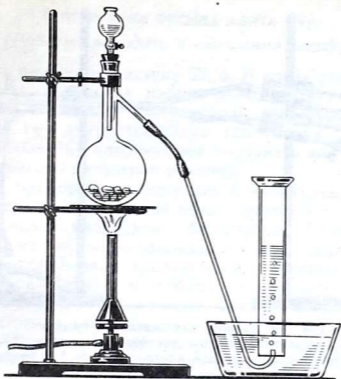


Рис. 104. Прибор для получения оксида азота (II).

После выполнения опыта 3 г) осторожно нагреть содержимое колбы до полного растворения осадка и профильтровать. Упарить фильтрат в фарфоровой чашке до небольшого объема и охладить. Наблюдать образование кристаллов соли. Каков их состав?

3. СВОЙСТВА ОКСИДА АЗОТА (III)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) В цилиндр (банку) с оксидом азота (II) внести горящую лучинку. Что происходит? Дать объяснение.

б) Немного красного фосфора положить в железную ложечку, поджечь его на горелке и, когда он хорошо разгорится, внести в цилиндр (в банку) с оксидом азота (II). Что наблюдается? Что происходит с горящим фосфором в атмосфере оксида азота (II)? Написать уравнение реакции. Какое свойство проявляет NO в этой реакции?

Объяснить различие в результатах опытов а) и б).

в) Открыть цилиндр (банку) с оксидом азота (II) и на фоне белой бумаги наблюдать за изменением окраски газа. Каков цвет полученного вещества? Написать уравнение реакции. Какое свойство проявляет в ней оксид азота (II)?

г) Налить около 1/4 пробирки свежеприготовленного насыщенного раствора сульфата железа (II) и пропустить через него ток оксида азота (II). Отметить, как изменяется цвет раствора. Напи-

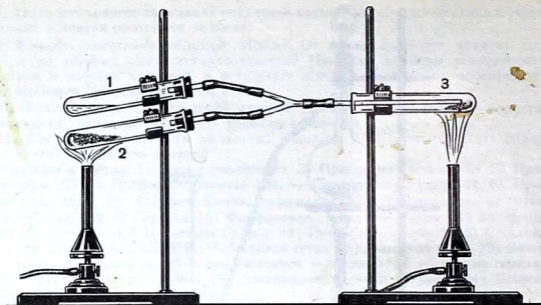


Рис. 105. Прибор для окисления аммиака:

1 — пробирка с концентрированным раствором аммиака; 2 — пробирка со смесью бертолетовой соли и оксида марганца (IV); 3 — пробирка с медной стружкой.

сать уравнение реакции образования нитрозо-железо (II)-сульфата. Нагреть раствор. Что происходит? Объяснить наблюдаемое явление. Для какой цели используется реакция?

4. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ОКИСЛЕНИЕМ АММИАКА

Собрать прибор по рисунку 105. В пробирку 3 можно ввести не одну, а две трубки, по которым поступают аммиак и кислород. В пробирку 1 налить 1—2 мл концентрированного раствора аммиака. Какие другие вещества можно взять для его получения? В пробирку 2 насыпать немного смеси бертолетовой соли и прокаленного оксида марганца (IV). В пробирку 3 на стенку у дна положить кусочек медной сетки или комок тонкой медной проволоки и ввести трубку, по которой будет идти смесь газов. Какую роль играет медь в этой реакции?

Накалить медную проволоку. Нагреть смесь $KClO_3$ и MnO_2 и, после того как кислород заполнит пробирку 3 (убедиться в этом), слегка подогреть пробирку 1 с раствором аммиака. Поступающий в пробирку 3 аммиак сразу же окисляется до NO . Что происходит с медной проволокой? Какой вывод можно сделать о тепловом эффекте происходящей реакции? Когда медная проволока раскалится, нагревание ее прекратить. Образовавшийся оксид азота (II) избытком кислорода легко окисляется. Как это обнаружить? Если пробирку 1 нагревать сильно, то поступает избыток аммиака и вместо NO_2 на стенках пробирки появляется белый налет. Каков его состав?

В случае, если поступающая смесь NH_3 и O_2 не успевает реагировать над медной проволокой, в пробирке могут происходить взрывы. Написать уравнения всех происходящих реакций.

5. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА (IV)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Собрать прибор по рисунку 52, б. В колбу положить немного медных стружек, в воронку налить 5—10 мл концентрированной HNO_3 . Кислоту вливать в колбу небольшими порциями. Собрать выделяющийся газ в три цилиндра (две банки и пробирку) и, закрыв их стеклянными пластинками, сохранить для опыта б. Какой цвет газа? Написать уравнение реакции.

б) Собрать прибор по рисунку 106. В хлоркальциевую трубку 2 между двумя слоями стеклянной ваты поместить гранулированный CaCl_2 . (Опыт можно проводить и без трубки.) Ванну 3 наполнить охлаждающей смесью, приготовленной из снега (льда) и соли (2:1). Колба (широкая пробирка) 4, служащая приемником, должна быть совершенно сухой. Ванну 5 и пробирку 6 наполнить водой.

Растереть в ступке 5—7 г нитрата свинца и смешать его с 1—2 г мелкого вымытого и высушенного песка. Смесь, тщательно перемешивая стеклянной палочкой, высушить в фарфоровой чашке на небольшом пламени горелки до слабого выделения бурых паров и поместить в пробирку 1. Песок к нитрату свинца добавляется для равномерности выделения газа. Затем нагревать пробирку 1 со смесью и следить за тем, чтобы ток газа был постоянен и вода из ванны 5 не была затянута в колбу.

Какого цвета и состава собирается жидкость в колбе? Если хлоркальциевая трубка не применялась, то в присутствии влаги может получиться также и синий оксид азота (III) и поэтому цвет жидкости бывает зеленым. Когда в колбе соберется немного жидкости, газоотводную трубку вынуть из воды и нагревание смеси прекратить.

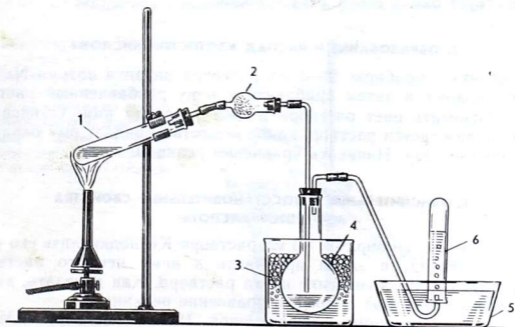


Рис. 106. Прибор для получения жидкого оксида азота (IV):
1 — пробирка; 2 — хлоркальциевая трубка; 3 — ванна с охлаждающей смесью; 4 — колба; 5 — ванна с водой; 6 — пробирка.

Доказать, какой газ собран в пробирке. На резиновые трубки 7 и 8 надеть зажимы, предварительно сняв хлоркальциевую трубку. Колбу с жидкостью сохранить для следующего опыта. Написать уравнение реакции разложения нитрата свинца.

6. СВОЙСТВА ОКСИДА АЗОТА (IV)

(Опыты а) и в) проводить в вытяжном шкафу)

а) Испытать, горят ли в оксиде азота (IV) тлеющая лучинка и зажженный красный фосфор. Написать уравнение реакции. Составив результаты этого опыта с результатами опыта 3, сделать вывод, какой оксид азота легче отдает кислород.

б) Опустить цилиндр (пробирку) с оксидом азота (IV), полученным в опыте 5 а), в ванну с водой и снять стеклянную пластинку. Что происходит? Когда уровень воды в цилиндре перестанет изменяться, закрыть цилиндр стеклянной пластинкой и вынуть из ванны. Испытать полученный раствор индикаторной бумажкой. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции.

в) Колбу с оксидом азота (IV), полученным в опыте 5 б), закрепить в штативе, конец газоотводной трубки опустить в ванну с теплой водой и подвести под цилиндр (пробирку), наполненный теплой водой. Снять зажим с резиновой трубки 8 и очень осторожно нагреть колбу малым пламенем горелки. Отметить цвет газа, собирающегося в цилиндре. После того как заполнится около половины сосуда газом, вынуть трубку из воды и прекратить нагревание. Закрыть цилиндр стеклянной пластинкой и вынуть из воды. Доказать, какой газ собран в цилиндре и какую реакцию на лакмус имеет раствор. Написать уравнение, по которому практически взаимодействует оксид азота (IV) с водой.

7. ОБРАЗОВАНИЕ И РАСПАД АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Охладить в пробирке 2—3 мл раствора нитрита натрия NaNO_2 снегом (льдом) и затем прибавить к нему разбавленный раствор H_2SO_4 . Отметить цвет раствора и цвет газа над ним. Объяснить, почему охлаждается раствор, какое вещество придает ему окраску, каков состав газа. Написать уравнения реакций.

8. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ

а) Налить в пробирку 2—3 мл раствора KI , подкислить его разбавленной H_2SO_4 и затем прибавить к нему немного раствора NaNO_2 . Объяснить изменение цвета раствора. Как доказать, какое выделилось вещество? Написать уравнение реакции.

б) К подкисленному разбавленной H_2SO_4 раствору KMnO_4 прилить раствор NaNO_2 . Что происходит? Написать уравнение реакции, имея в виду, что одним из продуктов является соль Mn (II).

Какие свойства проявляет HNO_2 в опытах а) и б)?

9. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИТА КАЛИЯ

Прокалить в пробирке, закрепленной в штативе, 2—3 г KNO_3 до прекращения выделения газа. Определить, какой газ выделяется. После охлаждения пробирки растворить ее содержимое в воде и доказать, что в растворе присутствует соль азотистой кислоты. Написать уравнение реакции термического разложения KNO_3 .

10. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Собрать прибор по рисунку 107. В реторту поместить 15—20 г NaNO_3 и прилить через воронку столько концентрированной H_2SO_4 , чтобы она покрыла соль. Осторожно нагревать реторту. Когда в приемнике соберется немного кислоты, нагревание прекратить и, дав реторте охладиться, разобрать прибор. Кислоту сохранить для следующих опытов. Объяснить, почему она окрашена.

Остерегаться попадания HNO_3 на платье или на руки: она быстро разрушает ткани, а на руках появляются желтые пятна и ожоги.

Написать уравнение реакции. Объяснить, почему берут кристаллический NaNO_3 и концентрированную H_2SO_4 , а не растворы этих веществ. Почему реакцию проводят при несильном нагревании?

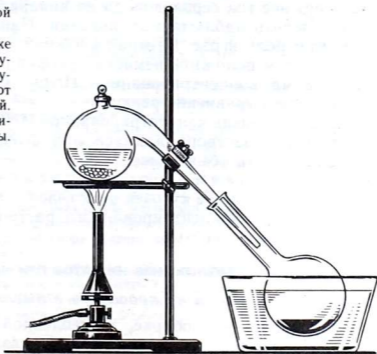
11. СВОЙСТВА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Разложение при нагревании. Налить 1—2 мл HNO_3 , полученной в предыдущем опыте, в пробирку и укрепить последнюю вертикально в штативе. Не сильно нагреть кислоту. Внести в пробирку тлеющую лучинку, держа ее щипцами. Что наблюдается? Написать уравнение реакции разложения HNO_3 .

Рис. 107. Получение азотной кислоты.

Реторту закрепляют в лапке штатива, конец реторты опущен в круглодонную колбу-приемник, которую помещают в ванну с холодной водой. В колбе-приемнике конденсируются пары азотной кислоты.



б) Действие концентрированной азотной кислоты на металлы. В одну пробирку положить кусочек цинка, в другую — кусочек олова и затем прибавить концентрированной HNO_3 . Какой выделяется газ? Написать уравнения реакций, имея в виду, что во второй пробирке образуется H_2SnO_3 .

в) Действие разбавленной азотной кислоты на металлы. Положить в пробирку немного железных опилок или стружек и прибавить умеренно разбавленной HNO_3 . Какой выделяется газ? Написать уравнение реакции.

В одну пробирку положить кусочек цинка, во вторую — кусочек олова и прилить в обе пробирки сильно разбавленную HNO_3 . В течение нескольких минут жидкость взбалтывать, затем слить раствор с непрореагировавшего металла и доказать наличие в растворе иона NH_4^+ . Написать уравнения реакций.

г) Пассивирование алюминия «дымщей» азотной кислотой. В пробирку налить немного 2 н. раствора HCl и погрузить в нее кусочек алюминия. Что наблюдается? Затем вынуть кусочек алюминия из кислоты, промыть его водой и, протерев фильтровальной бумагой, опустить в HNO_3 , полученную в опыте 10. Через 3—4 мин осторожно вынуть алюминий и, промыв его водой (*не встряхивать!*), снова погрузить в HCl . Выделяется ли теперь водород? Дать объяснение.

д) Действие концентрированной азотной кислоты на неметаллы. В фарфоровую чашку налить немного концентрированной HNO_3 , бросить кусочек серы и нагреть. Что происходит? После охлаждения жидкости вылить ее в пробирку с водой и обнаружить в растворе H_2SO_4 . Написать уравнения реакций.

е) Действие азотной кислоты на сложные вещества. Нагреть в пробирке немного разбавленной HNO_3 и пропустить через нее ток сероводорода из аппарата Киппа. Что происходит? Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции. Какую роль играет азотная кислота?

В пробирку положить немного сульфида меди (II) CuS и прилить 1—2 мл концентрированной HNO_3 . Объяснить растворение CuS . Написать уравнение реакции.

Несколько капель концентрированной HNO_3 прилить к небольшому количеству раствора лакмуса или фуксина и взболтать. Что происходит? Дать объяснение.

ж) Разрушение органических веществ азотной кислотой. На кусочек шерстяной ткани нанести стеклянной палочкой каплю концентрированного раствора HNO_3 . Наблюдать, что происходит с шерстью.

12. РАЗЛОЖЕНИЕ НИТРАТОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ

(Опыты б) и в) проводить в вытяжном шкафу)

а) Прокалить в пробирке, закрепленной в штативе, около 1 г NaNO_3 . Наблюдать выделение газа. Доказать, какой выделяется

газ и какое вещество остается в пробирке, проделав опыты после ее охлаждения. Написать уравнения реакций. Вспомнить, как при прокаливании разлагается KNO_3 .

б) Несколько кристалликов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ поместить в пробирку, закрепить ее горизонтально в штативе и сильно нагревать. Отметить, какие изменения происходят с солью. Какие выделяются газы? Что остается в пробирке после опыта? Написать уравнение реакции.

в) Накалить в пробирке несколько кристалликов AgNO_3 . Какие выделяются газы? Что осталось в пробирке? Написать уравнение реакции.

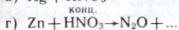
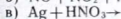
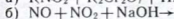
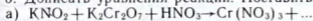
Сравнить результаты опытов и указать, как зависит характер разложения нитратов от активности металлов, входящих в их состав. Объяснить, почему при нагревании этих солей образуются различные продукты.

Упражнения и задачи

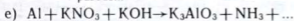
1. Как отличить оксид азота (I) от кислорода?
2. Как отделить оксид азота (II) от оксида азота (IV)?
3. Почему при реакции между магнием и разбавленной HNO_3 аммиак не выделяется в виде газа? Как доказать, что он входит в состав одного из продуктов реакции? Написать уравнения реакций.

4. Как различить растворы нитрита и нитрата натрия? Написать уравнения реакций.

5. Дописать уравнения реакций. Поставить коэффициенты.



умерен.
разбавл.



сплавление

6. Все оксиды азота полностью реагируют с раскаленной медью, образуя CuO и N_2 . Какова формула оксида азота, если получилось 0,7105 г CuO и выделилось 200 см³ азота (при н. у.)?

7. К 10 см³ оксида азота (II), находящегося в пробирке над водой, впушен такой же объем кислорода. Каков окончательный объем газа и каков его состав, если продуктом реакции является азотная кислота?

8. Плотность оксида азота (IV) по водороду при 70 °С равна 27,8. Каково соотношение между числом молекул NO_2 и N_2O_4 в газе при этой температуре?

9. Сколько граммов нитрита натрия потребуется для восстановления в кислой среде перманганата калия, содержащегося в 250 мл 0,1 М раствора?

10. Какой объем 96%-ного раствора H_2SO_4 (пл. 1,84) потребуется для взаимодействия с 10 г NaNO_3 при несильном нагревании? Какая масса HNO_3 при этом получится, если 4% ее разлагается во время реакции?

11. Сколько литров 2 н. раствора можно приготовить из 500 мл 68%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,4$ г/см³)?

12. Какая масса аммиака потребуется для получения 1 т азотной кислоты, если производственные потери азота составляют 6%?

13. Какое количество вещества нитрата цинка получится при взаимодействии цинка с 70 мл 94%-ного раствора азотной кислоты ($\rho = 1,49$ г/см³)?

XXVIII. ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома фосфора. Какова максимальная ковалентность фосфора? Какие степени окисления проявляет фосфор в соединениях?

2. Какие аллотропические модификации фосфора существуют? Объясните различную химическую активность аллотропических модификаций фосфора.

3. Перечислить важнейшие химические свойства фосфора. Написать уравнения реакций окисления, восстановления и диспропорционирования фосфора.

4. Написать уравнения реакции получения фосфина.

Сравнить электронодонорные свойства фосфина и аммиака, объяснить их различие. Какие свойства проявляет фосфин в окислительно-восстановительных реакциях?

5. Написать графические формулы оксидов фосфора (III) и (V). Каковы химические свойства оксидов? Написать уравнения реакций ступенчатой гидратации оксида фосфора (V).

6. Написать графические формулы фосфорных кислот: фосфорноватистой, фосфористой, мета-, орто- и дифосфорной. Показать характер химических связей, тип гибридизации, координационные числа фосфора. Какова сила и основность кислот фосфора? Какие кислоты фосфора проявляют восстановительные свойства?

7. Перечислить способы получения ортофосфорной кислоты. Написать уравнения реакций.

8. Написать уравнения реакций гидролиза галогенидов фосфора (III) и (V).

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Прибор для получения хлора (рис. 93). 3) Универсальная индикаторная бумага. 4) Водяная баня. 5) Штатив с кольцом и лапкой. 6) Горелка. 7) Фарфоровая ступка. 8) Фарфоровая чашка. 9) Фарфоровая крышка от тигля. 10) Стакан емкостью 100 мл. 11) Шипцы тигельные. 12) Воронки (большая и малая). 13) Штатив с пробирками. 14) Нож. 15) Пинцет. 16) Асбестовая сетка. 17) Стекланная палочка. 18) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Фосфор (белый и красный). 2) Фосфид кальция Ca_3P_2 . 3) Диоксид марганца MnO_2 или перманганат калия KMnO_4 . 4) Костяная зола (или фосфорит). 5) Дигидроортофосфат натрия NaH_2PO_4 . 6) Гидроортофосфат натрия Na_2HPO_4 . 7) Хлорид фосфора (III) PCl_3 . 8) Хлорид фосфора (V) PCl_5 . 9) Сероуглерод CS_2 . 10) Железная пластинка. 11) Лист жести. 12) Индикаторная бумага. 13) Фильтровальная бумага. 14) Вата.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (1:1). 3) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 4 н.). 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.). 5) Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (1 н.). 6) Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ (2%-ный). 7) Хлорид кальция CaCl_2 (2 н.). 8) Метафосфат натрия NaPO_3 (1 н.). 9) Дифосфат натрия (1 н.). 10) Фосфат натрия Na_3PO_4 (1 н.). 11) Дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 (1 н.). 12) Гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 (1 н.). 13) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 14) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 15) Ацетат натрия NaCH_3COO (0,5 н.). 16) Хлорид железа (III) FeCl_3 (1 н.). 17) Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (1 н.). 18) Белок (яичный).

Правила работы с белым фосфором

Белый фосфор — ядовитое и очень огнеопасное вещество (температура воспламенения около 40°C), вызывает болезненные и трудно заживающие ожоги. При обращении с ним необходимо соблюдать следующие меры предосторожности:

- 1) хранить под водой;
- 2) не трогать руками, брать пинцетом или щипцами;
- 3) резать в толстостенной посуде (например, фарфоровой ступке) под водой комнатной температуры или лучше в теплой воде, но не выше $25\text{—}30^\circ\text{C}$. Если для резки фосфора пользуются теплой водой, то перед опытом фосфор перенести в холодную воду;
- 4) высушивать как можно быстрее, особенно если в помещении

тепло, прикладываям фильтровальной бумаги к кусочкам фосфора (не тереть);

5) не ронять на пол, упавший кусок немедленно отыскать;

6) мелкие остатки собрать в воду, отфильтровать и вместе с влажным фильтром сжечь на сетке под тягой;

7) воспламенившийся фосфор тушить, засыпая песком или заливая водой;

8) воспламенившийся на руке или на теле фосфор гасить, закрывая полотенцем; сейчас же хорошо промыть обожженное место 10%-ным раствором AgNO_3 или KMnO_4 и только затем сделать обычную перевязку. При серьезных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

1. АЛЛОТРОПИЯ ФОСФОРА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Положить немного сухого красного фосфора в пробирку, закрыть ватой, закрепить в штативе в слегка наклонном положении и нагреть небольшим пламенем горелки. Нагревание производить осторожно, следить, чтобы пары фосфора не загорались при выходе из пробирки!

Наблюдать появление налета белого фосфора на холодных частях пробирки. Отнести пробирку в темное место и наблюдать свечение фосфора. Взять немного белого фосфора стеклянной палочкой и вынуть из пробирки. Что наблюдается? Написать уравнение происходящей реакции. На основании опыта сделать вывод, какая из аллотропных модификаций фосфора химически более активна. (После опыта пробирку сдать лаборанту.)

б) Этот опыт проводить вдали от огня. Кусочек белого фосфора, осушив фильтровальной бумагой, растворить в 1 мл сероуглерода (пробирку слегка взбалтывать). Полученным раствором осторожно смочить кусочек фильтровальной бумаги. Держа бумагу щипцами над листом жести, наблюдать испарение сероуглерода и воспламенение белого фосфора. (Пробирку с раствором сдать лаборанту.) Испытать таким же образом растворимость красного фосфора в сероуглероде. Сравнить растворимость белого и красного фосфора в сероуглероде.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФИНА И ЕГО СВОЙСТВА

В фарфоровую чашку или тигель с небольшим количеством 4 н. раствора HCl внести пинцетом 2—3 маленьких кусочка фосфида кальция Ca_3P_2 . Наблюдать выделение газа и его самовоспламенение. Написать уравнения происходящих реакций. Сравнить устойчивость водородных соединений фосфора и азота.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ФОСФОРА (V) (ФОСФОРНОГО АНГИДРИДА)

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В фарфоровую чашку, поставленную на асбестовую сетку, положить 0,4—0,5 г красного фосфора. Над чашкой на небольшом расстоянии (около 0,5 см) от сетки укрепить сухую воронку. Зажечь фосфор накаленной стеклянной палочкой. Какое соединение осаждается на стенках воронки? Написать уравнение реакции.

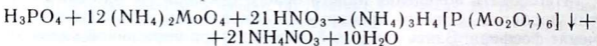
Когда весь фосфор сгорит, вложить воронку в кольцо штатива и оставить для опыта 5 а).

4. РЕАКЦИИ НА ИОНЫ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

а) К раствору гидрофосфата натрия прилить раствор AgNO_3 . Что представляет собой выпавший осадок? Каков его цвет? Испытать отношение осадка к раствору азотной кислоты. Написать соответствующие уравнения реакций.

б) К небольшому объему раствора молибдата аммония, подкисленного раствором HNO_3 , прибавить несколько капель раствора H_3PO_4 или ее соли. Смесь нагреть. Что наблюдается? Каков вид и цвет осадка?

Уравнение данной реакции:



в) К растворам мета- и дифосфата натрия в отдельных пробирках прилить раствор AgNO_3 . Каков цвет выпавших осадков? Испытать отношение осадков к раствору HNO_3 . Написать уравнения реакций. В какой среде осаждаются соли серебра мета- и дифосфорной кислот?

г) Налить в две пробирки немного раствора белка в воде. Прилить в одну пробирку раствор метафосфата натрия, во вторую — раствор дифосфата натрия, затем в обе пробирки добавить раствор уксусной кислоты. Наблюдать, что происходит с белком в пробирке со смесью метафосфата натрия и уксусной кислоты.

На основании опытов а), б), в), г) сделать вывод, как определить присутствие ионов PO_3^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, PO_4^{3-} в растворе?

5. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

(Опыт б) проводить в вытяжном шкафу)

а) Получение кислот фосфора из оксида фосфора (V). Оксид фосфора (V), полученный в опыте 3, смыть дистиллированной водой со стенок воронки в пробирку. Когда раствор делается прозрачным, отлить немного его в другую пробирку, нейтрализовать в последней несколькими каплями раствора соды до слабокислой реакции (последнее установить по изменению цвета индикаторной бумажки) и доказать, какая кислота образо-

валась в результате опыта. Написать уравнения происходящих реакций.

Оставшуюся часть раствора вылить в стакан, добавить 10—15 мл воды и 1—2 мл концентрированного раствора HNO_3 (для ускорения реакции присоединения) и кипятить 5—10 мин, добавляя воду. Затем отлить немного раствора в пробирку, нейтрализовать раствором соды до слабокислой реакции и добавить раствор AgNO_3 . По цвету осадка установить, закончилась ли реакция присоединения и какая кислота получилась в результате реакции. Если реакция присоединения не закончилась, продолжить кипячение оставшейся части раствора еще 5—10 мин, затем провести повторный анализ полученного раствора. Написать уравнения реакций.

б) Получение ортофосфорной кислоты окислением красного фосфора. Немного красного фосфора нагреть в фарфоровой чашке с 5—6 мл концентрированного раствора HNO_3 . Если не весь фосфор прореагирует, добавить еще немного раствора HNO_3 , затем выпарить раствор (зачем?). Остаток разбавить водой, нейтрализовать содой до слабокислой реакции и испытать раствором AgNO_3 . Какая кислота получилась в результате опыта? Написать уравнение реакции.

в) Получение ортофосфорной кислоты из костяной золы или фосфорита. Поместить в пробирку немного костяной золы или тонко измельченного фосфорита и добавить раствор серной кислоты (1:1). Смесь прокипятить и затем отфильтровать жидкость от осадка, доказать присутствие в фильтрате ортофосфорной кислоты, используя для опыта раствор молибдата аммония. Написать уравнения реакций.

6. СОЛИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

а) Фосфаты натрия и их гидролиз. По величине константы диссоциации ортофосфорной кислоты (табл. 9) предположить, подвергаются ли гидролизу фосфаты щелочных металлов. На какой ступени должен практически остановиться гидролиз фосфата натрия?

Проверить свои предположения, испытав растворы гидро-, дигидрофосфата и фосфата натрия индикаторной бумажкой. Написать уравнение реакции гидролиза фосфата натрия по первой ступени. Накопление каких ионов препятствует дальнейшему гидролизу этой соли? Определить pH растворов с помощью универсальной индикаторной бумаги.

б) Получение фосфатов кальция. Используя имеющиеся в лаборатории реактивы, получить гидро-, дигидрофосфат и фосфат кальция. Написать уравнения реакций. Сделать вывод о растворимости в воде полученных солей. К осадку CaHPO_4 добавить раствор уксусной кислоты. Что происходит? Дать объяснение. Написать уравнение реакции.

в) Получение фосфатов железа и алюминия. В одну пробирку налить немного раствора хлорида железа (III),

в другую — сульфата алюминия. В каждую из пробирок добавить немного раствора ацетата натрия и гидрофосфата натрия. Отметить цвет выпавших осадков. Что они собой представляют? Какую роль играют ацетат-ионы? Написать уравнения реакций получения фосфатов железа и алюминия. Испытать отношение осадков к раствору HCl.

7. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ ФОСФОРА

а) Получение хлорида фосфора (V) PCl_5 . В пробирку, наполненную хлором (получение хлора см. в опыте 1б) работы XX), бросить немного красного фосфора. Что наблюдается? Отметить цвет и агрегатное состояние полученного соединения. Написать уравнение реакции.

б) Гидролиз хлорида фосфора (V) PCl_5 . В пробирку положить немного PCl_5 , добавить 3—5 мл воды и прокипятить. Полученный раствор испытать индикаторной бумажкой. Затем добавить раствор $AgNO_3$ в избытке. Что происходит? Каков цвет и состав осадка? Отфильтровать жидкость от осадка и к фильтрату прилить раствор Na_2CO_3 до выпадения желтого осадка. На образование каких веществ при взаимодействии PCl_5 с водой указывают реакции с $AgNO_3$? Написать уравнения реакций.

в) Гидролиз хлорида фосфора (III). К небольшому объему воды в пробирке добавить несколько капель PCl_3 . Испытать раствор индикаторной бумажкой. Написать уравнение реакции.

Выпарить раствор в фарфоровой чашке на водяной бане или осторожно на маленьком пламени горелки. В чашке остается бесцветная твердая масса H_3PO_4 . По охлаждении растворить ее в воде, нейтрализовать содой и прилить раствор $AgNO_3$. Что представляет собой выпавший осадок? Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет в этой реакции фосфористая кислота?

Упражнения и задачи

1. Чем фосфор по своим химическим свойствам отличается от азота? Объяснить это различие на основе строения атомов и положения этих элементов в периодической системе.

2. Написать графические формулы гидро- и дигидрофосфатов кальция, фосфита натрия, гидрофосфитов натрия и кальция.

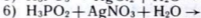
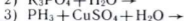
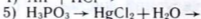
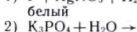
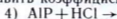
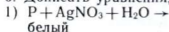
3. Написать уравнения ступенчатой диссоциации ортофосфорной кислоты и выражения констант ступенчатой диссоциации. Какие анионы преобладают в растворе ортофосфорной кислоты? Дать объяснение.

4. Осуществить превращения:



5. Написать уравнения гидролиза бромид фосфора (V), иодида фосфора (III).

6. Допisać уравнения, расставить коэффициенты:



7. Определить объем 96%-ного раствора H_2SO_4 (пл. 1,84) и массу фосфорита,

содержащего 80% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, которые нужно затратить для получения 20 т простого суперфосфата.

8. Какой объем 0,1 н. раствора NaOH необходим для нейтрализации ортофосфорной кислоты, полученной из 0,31 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, если продуктом реакции является гидрофосфат натрия?

9. При сгорании 3 г фосфора получилось 6,87 г оксида. Какова истинная формула этого оксида, если плотность его пара по воздуху равна 9,8?

10. Какая масса фосфорита, содержащего 30% P_2O_5 , потребуется для получения 1 кг фосфора, если выход его составляет 90% от теоретического?

XXIX. МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов мышьяка, сурьмы и висмута. Как изменяются свойства элементов и образуемых ими простых веществ в главной подгруппе V группы? Дать объяснение.

2. Написать уравнения реакций получения из природных соединений свободных As , Sb и Bi .

3. Каково отношение As , Sb и Bi к воде, к HCl , к H_2SO_4 (разб.)? Дать объяснение.

4. Написать уравнения реакций As , Sb и Bi с концентрированными растворами H_2SO_4 и HNO_3 .

5. Объяснить, пользуясь представлениями о строении молекул, как изменяются прочность, восстановительная способность и электронодонорные свойства водородных соединений элементов главной подгруппы V группы.

6. Сравнить кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов As (III), Sb (III) и Bi (III). Написать уравнения реакций получения гидроксидов этих элементов. Объяснить причину амфотерности гидроксидов As (III) и Sb (III).

7. Каковы кислотно-основные свойства и способы получения оксидов и гидроксидов As (V) и Sb (V)? Написать соответствующие уравнения реакций.

8. Какие свойства проявляют соединения, содержащие As , Sb и Bi в степенях окисления +3 и +5, в окислительно-восстановительных реакциях? Как изменяются эти свойства от мышьяка к висмуту? Дать объяснения. Привести примеры.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Прибор по рисунку 108: штатив с лапкой, горелка, колба емкостью 200 мл, трубка, суженная посередине, пробка с воронкой и газоотводной трубкой. 3) Штатив с кольцом и лапкой. 4) Горелка. 5) Фарфоровая чашка, стакан. 6) Фарфоровая крышка от тигля. 7) Мерный цилиндр емкостью 25 мл. 8) Штатив с пробирками. 9) Узкая пробирка. 10) Щипцы тигельные. 11) Паяльная трубка. 12) Асбестовая сетка, картон. 13) Тигель. 14) Железная проволока. 15) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Сурьма (порошок). 2) Висмут. 3) Свинец. 4) Олово. 5) Кадмий. 6) Цинк (гранул.). 7) Уголь (порошок и кусок). 8) Оксид мышьяка (III) As_2O_3 . 9) Нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 10) Карбонат натрия Na_2CO_3 . 11) Хлорид сурьмы (III) SbCl_3 . 12) Сульфид сурьмы (III) Sb_2S_3 . 13) Висмутат натрия NaBiO_3 или калия KBiO_3 . 14) Индикаторная бумага. 15) Парафин. 16) Бензин или эфир.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$; 1:1; 1:3; 2 н.). 3) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 4) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 5) Аммиак водный (2 н.). 6) Нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.). 7) Иодид калия KI (0,1 н.). 8) Хлорид мышьяка (III) AsCl_3 (0,5 н.). 9) Арсенат натрия Na_3AsO_4 (0,5 н.). 10) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 11) Хлорид сурьмы (III) SbCl_3 (0,5 н.). 12) Иодная вода. 13) Крахмальный клейстер.

МЫШЬЯК

Все соединения мышьяка очень ядовиты, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать осторожность.

1. ПОЛУЧЕНИЕ МЫШЬЯКА

В узкую пробирку поместить немного смеси оксида мышьяка (III) с углем и, закрепив пробирку в штативе слегка наклонно, сильно нагреть ее. Что представляет собой черный налет, образующийся на холодных частях пробирки? Написать уравнение реакции.

2. ПОЛУЧЕНИЕ И РАСПАД АРСИНА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Собрать прибор по рисунку 108 (прибор Марша). В колбу емкостью 100—200 мл положить несколько кусочков цинка (х. ч.) и прилить через воронку, конец которой доходит почти до дна колбы, разбавленную (1:3) соляную кислоту.

После того как весь воздух будет вытеснен из прибора (*проверить!*), поджечь выделяющийся водород. Отметить цвет пламени горящего водорода. Затем через воронку влить 1 мл раствора хлорида мышьяка (III) и 2 мл раствора гидроксида натрия. Наблюдать изменение цвета пламени и объяснить это.

Написать уравнения реакций образования арсина и его горения.

Нагреть суженное место трубки (см. рисунок). Наблюдать изменение цвета пламени и появление на холодных частях трубки черного налета мышьяка («зеркало мышьяка»). Написать уравнение реакции.

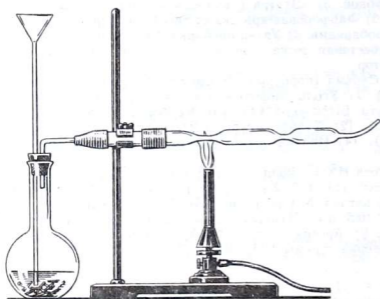


Рис. 108. Получение и распад арсина.

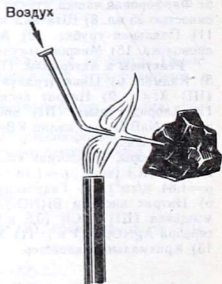


Рис. 109: Восстановление оксидов металлов на куске угля.

После окончания опыта наполнить колбу доверху водой. Снять трубку, соединить ее с воронкой и смыть налет мышьяка небольшим объемом концентрированной HNO_3 . Написать соответствующие уравнения реакции. Пробу по Маршу применяют для открытия очень малых количеств мышьяка.

3. СВОЙСТВА ОКСИДА МЫШЬЯКА (III)

(Опыт в) проводить в вытяжном шкафу)

а) Испытать растворимость оксида мышьяка (III) в воде на холоде и при нагревании. Доказать при помощи индикаторной бумажки, что представляет собой полученный раствор. Написать уравнение реакции.

б) Испытать отношение оксида мышьяка (III) к раствору гидроксида натрия. Опыт проводить при нагревании. Написать уравнение реакции. Раствор разлить в две пробирки и сохранить для опыта 4.

в) Испытать отношение оксида мышьяка (III) к концентрированному раствору HCl . Опыт проводить при нагревании. Написать уравнение реакции.

На основании результатов опытов а), б) и в) сделать вывод о химических свойствах оксида мышьяка (III) и его гидроксида.

4. СВОЙСТВА СОЛЕЙ МЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ

а) К полученному в опыте 3 б) раствору тетрагидроксоарсената (III) натрия $\text{Na} [\text{As} (\text{OH})_4]$ добавить раствор нитрата серебра до выпадения осадка. Отметить вид и цвет осадка. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

б) К 2—3 мл раствора тетрагидроксоарсената (III) натрия, полученного в опыте 3 б), добавить иодную воду. Наблюдать изменение окраски раствора. Дать объяснение. Написать уравнение реакции и схему перехода электронов. Какие свойства проявляет в этом опыте тетрагидроксоарсенат (III) натрия?

5. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МЫШЬЯКОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

(Опыт а) проводить в вытяжном шкафу)

а) В форфоровую чашку положить около 0,5 г оксида мышьяка (III) и добавить 5 мл концентрированного раствора HNO_3 . Смесь нагреть на малом пламени горелки до окончания реакции. (Что выделяется?) Затем раствор выпарить досуха (зачем?). Полученный продукт растворить в воде, раствор испытать индикаторной бумажкой. Написать уравнение реакции. Раствор оставить для опыта б).

б) К раствору мышьяковой кислоты, (из опыта а), или к раствору арсената натрия прилить раствор нитрата серебра. Отметить вид и цвет полученного осадка. Написать уравнение реакции.

Как, пользуясь раствором нитрата серебра, распознать присутствие в водном растворе ионов $[\text{As}(\text{OH})_4]^-$ и AsO_4^{3-} ?

в) К 1 мл раствора KI добавить 2—3 мл концентрированного раствора HCl и немного раствора арсената натрия. Наблюдать изменение цвета раствора и объяснить его. Прodelать опыт, подтверждающий предложенное объяснение. Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет арсенат натрия в этой реакции?

Сравнить опыты 4 б) и 4 в) и сделать вывод, как, используя окислительно-восстановительные реакции, распознать присутствие в водном растворе ионов $[\text{As}(\text{OH})_4]^-$ и AsO_4^{3-} .

СУРЬМА

6. ПОЛУЧЕНИЕ СУРЬМЫ

Смешать немного сульфида сурьмы (III) с карбонатом натрия. В куске угля сделать углубление и положить в него приготовленную смесь. Взять тигельными щипцами уголь, поднести его к горячей горелке и нагреть смесь в восстановительном пламени паяльной трубки (рис. 109).

Восстановительное пламя получается в том случае, если конец паяльной трубки держать, касаясь пламени горелки, и через трубку умеренно вдвухать воздух. Какие продукты реакции образуются? Написать уравнение реакции.

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУРЬМЫ С КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ РАСТВОРОМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Внести в пробирку несколько маленьких кристаллов сурьмы и добавить немного концентрированной H_2SO_4 . Закрепить пробирку вертикально в штативе и нагреть осторожно небольшим пламенем горелки. Какой газ выделяется в результате реакции? Какие продукты реакции остаются в растворе? Написать уравнение реакции.

8. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА СУРЬМЫ (III)

а) Получить осадок гидроксида сурьмы (III). Избегать избытка щелочи. Отметить цвет и вид осадка. Написать уравнение реакции.

б) Разделить полученный осадок на две части. Испытать его отношение к раствору HCl и к раствору NaOH. Раствор тетрагидроксостибата (III) натрия $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ сохранить для опыта 9.

Сделать вывод о химических свойствах гидроксида сурьмы (III). Написать уравнения реакции в молекулярной и ионной форме.

9. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАГИДРОКСОСТИБАТА (III) НАТРИЯ

К раствору AgNO_3 прибавлять по каплям раствор аммиака до растворения первоначально появляющегося осадка Ag_2O , затем

прилить щелочной раствор тетрагидроксостибата (III) натрия $\text{Na} [\text{Sb} (\text{OH})_4]$, полученный в опыте 8 б), и нагреть. Наблюдать образование осадка. Написать уравнение реакции и схему перехода электронов. Какие свойства проявляет тетрагидроксостибат (III) натрия в этой реакции?

10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ СУРЬМЫ (III)

Немного хлорида сурьмы (III) растворить в нескольких каплях воды. Раствор испытать индикаторной бумажкой. Объяснить изменение цвета лакмуса. Прибавить дистиллированной воды до появления осадка. Объяснить, почему при разбавлении раствора появляется осадок.

Написать уравнение реакции гидролиза хлорида сурьмы (III), учитывая, что выпавший осадок представляет собой оксохлорид сурьмы (III) SbOCl . Как он образуется?

Добавить к полученному осадку несколько капель концентрированного раствора HCl . Наблюдать происходящие изменения. Объяснить наблюдаемые явления.

При дальнейшем разбавлении раствора водой наблюдать снова выпадение осадка. Дать объяснение.

11. ПОЛУЧЕНИЕ СУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СВОЙСТВА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Немного порошка сурьмы нагревать в пробирке с концентрированным раствором HNO_3 до тех пор, пока весь металл не превратится в белый, почти нерастворимый в H_2O и HNO_3 порошок сурьмяной кислоты. Полученный осадок имеет состав $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Координационная формула наиболее важной из сурьмяных кислот имеет вид $\text{H} [\text{Sb} (\text{OH})_6]$. Написать уравнение реакции. Сравнить продукты реакции, получившиеся при взаимодействии сурьмы с концентрированными растворами HNO_3 и H_2SO_4 (см. опыт 7).

б) Осадок сурьмяной кислоты разделить на две пробирки. Испытать отношение осадка к раствору NaOH и к концентрированному раствору HCl . Сделать вывод о химических свойствах сурьмяной кислоты. Полученный раствор хлорида сурьмы (V) сохранить для опыта 12. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

12. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ (V)

К раствору KI прилить немного раствора хлорида сурьмы (V), полученного в опыте 11 б). Доказать присутствие свободного иода. Написать уравнение реакции и показать переход электронов. Какие свойства проявляет SbCl_5 в этой реакции?

13. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА С РАСТВОРАМИ КИСЛОТ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В две пробирки положить по кусочку металлического висмута и добавить в одну пробирку немного концентрированного раствора H_2SO_4 , в другую — разбавленного раствора HNO_3 . Протекают ли реакции на холоде? Дать объяснение. Осторожно нагреть пробирки. Какой газ выделяется при взаимодействии висмута с раствором HNO_3 ?

Опытным путем (по запаху) установить, какой газ выделяется при взаимодействии висмута с концентрированным раствором H_2SO_4 . Написать уравнения реакций и схему перехода электронов.

14. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ВИСМУТА (III)

Несколько кристалликов нитрата висмута (III) прокалить на крышке тигля до разложения соли. Какие продукты реакции образуются? Отметить их цвет. Наблюдать последующее изменение цвета продукта реакции, происходящее при охлаждении. Написать уравнение реакции разложения нитрата висмута (III).

15. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА ВИСМУТА (III)

Из нитрата висмута (III) получить гидроксид висмута (III). Написать уравнение реакции получения гидроксида висмута (III). Испытать отношение полученного осадка к разбавленному раствору кислоты и к избытку раствора щелочи. Что наблюдается? Какие свойства проявляет гидроксид висмута? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

16. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ВИСМУТА (III)

Немного нитрата висмута растворить в нескольких каплях воды. Полученный раствор испытать индикаторной бумажкой. Объяснить изменение цвета индикатора.

Раствор разбавить дистиллированной водой до выпадения осадка. Написать уравнение реакции гидролиза, учитывая, что выпавший осадок представляет собой $BiONO_3$. Как он образуется?

17. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТАТОВ

В раствор сульфата марганца (II), подкисленного 2 н. раствором HNO_3 , внести немного твердого висмутата натрия или калия. Отметить окраску раствора, присущую иону MnO_4^- . Написать уравнение реакции и схему перехода электронов. Какие свойства проявляет в этой реакции висмутат натрия? Какова роль азотной кислоты?

18. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКОГО СПЛАВА (СПЛАВ ВУДА)

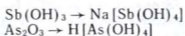
(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Отвесить 20 г Bi, 5 г Pb, 2,5 г Sn и 2,5 г Cd. В железный или фарфоровый тигель поместить 20 г висмута и немного парафина. Парафин предохраняет металл от окисления, его нужно взять столько, чтобы после того как он расплавится, образовался поверхностный слой толщиной около 1 см. Тигель вставить в отверстие асбестового картона и нагреть до плавления висмута. Помешивая расплав железной проволокой, добавить последовательно свинец, олово и кадмий. Размешивание прекратить тогда, когда образуется однородный расплав. Не охлаждая, вылить его в фарфоровый стакан с холодной водой. Следы парафина с поверхности сплава удалить с помощью тряпочки, смоченной бензолом или эфиром. Приготовить из бумаги форму в виде палочки, вновь расплавить сплав на воздухе (без парафина). Определить температуру плавления сплава и вылить его в форму.

Если полученную палочку опустить в кипящую воду, она расплавится. Температура плавления сплава Вуда 70 °С.

Упражнения и задачи

1. Привести данные, указывающие на более ярко выраженный металлический характер висмута по сравнению с сурьмой.
2. Написать уравнения реакций гидролиза хлорида висмута (III) и указать, как можно сместить равновесие гидролиза.
3. Написать молекулярные формулы следующих соединений: арсената кальция, дигидроарсената натрия, метаарсенита калия, арсина, арсенида калия, висмутида магния, оксосульфата сурьмы (III), гексагидрокостибата (V) натрия, оксосульфата висмута (III).
4. В растворе находятся ионы Bi^{3+} и Sb^{3+} . Действием каких реактивов можно разделить эти ионы? Ответ мотивировать. Написать уравнения реакций.
5. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



6. Закончить уравнения реакций, расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель:
 - a) $\text{As} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
 - b) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \dots$
 - в) $\text{H}[\text{As}(\text{OH})_4] + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
 - г) $\text{As} + \text{NaClO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \dots$
 - д) $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KBr} + \dots$
 - е) $\text{Sb} + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + \dots$
7. Какой объем воздуха (при н. у.) потребуется для обжига 1 т висмутового блеска, содержащего 82% Bi_2S_3 ?
8. Какое количество вещества оксида мышьяка (III) может быть окислено в мышьяковую кислоту 20 мл 64%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), если HNO_3 восстанавливается до NO ?

XXX. УГЛЕРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома углерода. Начертить схему распределения электронов в энергетических ячейках.
2. Какую степень окисления проявляет атом углерода в соединениях? Какую роль может выполнять углерод в окислительно-восстановительных процессах? Написать уравнения реакций.
3. Перечислить известные аллотропные модификации углерода. Описать их свойства. Как доказать, что они являются видоизменениями одного и того же элемента?
4. Каково строение молекул метана, этилена, ацетилен (тип связи, вид гибридизации, геометрия молекулы)?
5. Сравнить кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов углерода (II) и (IV), исходя из строения их молекул. Написать уравнения соответствующих реакций.
6. Какими способами можно получать карбонаты и гидрокарбонаты? Какова их термическая прочность? Привести примеры уравнений реакций.
7. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций гидролиза следующих солей: K_2CO_3 , $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$. Дать объяснение.
8. Написать схему равновесия, устанавливающегося в водном растворе оксида углерода (IV). Какие молекулы и ионы находятся в этом растворе? В какую сторону смещается химическое равновесие при повышении температуры системы и при добавлении в раствор щелочи?
9. Молекула оксида углерода (II) CO выступает в качестве лиганда в различных комплексных соединениях. Как объяснить это свойство оксида углерода (II), зная строение его молекулы?

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Прибор по рисунку 110. 3) Прибор по рисунку 111. 4) Прибор по рисунку 91. 5) Прибор по рисунку 114. 6) Прибор по рисунку 112. 7) Прибор по рисунку 113. 8) Аппарат Киппа (2 шт.). 9) Мерный цилиндр для газов емкостью 100 мл. 10) Горелка. 11) Фарфоровая ступка с пестиком. 12) Цилиндр. 13) Штатив с пробирками. 14) Щипцы тигельные. 15) Нож. 16) Железная ложечка. 17) Трубка, согнутая под прямым углом. 18) Стеклянная палочка. 19) Трубка с оттянутым концом. 20) Стеклянные пластинки (2—3 шт.). 21) Кристаллизатор. 22) Металлический штатив с лапкой и кольцом. 23) Воронка. 24) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Древесные опилки (или маленькие кусочки лучины). 2) Древесный уголь активированный. 3) Магний (лента). 4) Фосфор (красный). 5) Оксид меди (II) CuO . 6) Натронная известь. 7) Сульфид железа (II) FeS . 8) Карбид кальция CaC_2 . 9) Карбонат кальция $CaCO_3$. 10) Мрамор (или мел). 11) Карбонат магния $MgCO_3$. 12) Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$. 13) Карбонат натрия Na_2CO_3 . 14) Ацетат натрия (плавленный) CH_3COONa . 15) Спирт этиловый C_2H_5OH . 16) Муравьиная кислота $HCOOH$. 17) Шавелевая кислота $H_2C_2O_4$. 18) Индикаторная бумага. 19) Вата. 20) Лучинки. 21) Фильтровальная бумага. 22) Стаканы (или банки) емкостью 250 мл (4 шт.).

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (конц., разб. 1:3). 2) Соляная кислота HCl (1:1, 1:4; 2 н.). 3) Гидроксид натрия $NaOH$ (2 н.). 4) Аммиак водный NH_3 (2 М). 5) Карбонат калия K_2CO_3 (2 н.). 6) Гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$ (1 н.). 7) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 8) Нитрат свинца $Pb(NO_3)_2$ (0,5 н., 0,01 н.). 9) Иодид калия KI (0,01 н.). 10) Нитрат серебра $AgNO_3$ (0,1 н.). 11) Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (насыщ.). 12) Нейтральный раствор лакмуса. 13) Раствор фуксина, фиолетовых чернил. 14) Ацетат свинца $(CH_3COO)_2Pb$ (0,01 н.). 15) Сульфид натрия Na_2S (2 н.).

1. ПОЛУЧЕНИЕ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ

(Сухая перегонка дерева)

Собрать прибор по рисунку 110. Заполнить пробирку на $\frac{3}{4}$ ее объема сухими древесными опилками или мелкими кусочками лучи-

ны, укрепить наклонно в лапке металлического штатива, закрыть отверстие пробирки пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в другую пробирку — приемник, — помещенную в стакан с холодной водой.

Равномерно нагревать пробирку с древесными опилками небольшим пламенем горелки. Наблюдать за происходящими изменениями древесины. Поджечь газ, выделяющийся из прямой газоотводной трубки. Прекратить нагревание. Накопившиеся в приемнике жидкие продукты исследовать нейтральным раствором лакмуса. Из остывшей пробирки извлечь получившийся древесный уголь и сохранить его для следующих опытов.

2. АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ

а) Воду в колбе или стакане слегка окрасить фиолетовыми чернилами или фуксином. Внести в нее мелко измельченный древесный уголь и сильно взболтать. Затем отфильтровать. Как изменился цвет раствора? Дать объяснение.

б) В пробирку с несколькими каплями 0,01 н. раствора нитрата или ацетата свинца (II) внести 1—2 капли 0,01 н. раствора иодида калия. Что наблюдается? Написать ионное уравнение реакции.

В другую пробирку влить 1—2 мл того же раствора соли свинца, добавить в него мелко измельченного активированного древесного угля. Закрывать пробирку пробкой и сильно взболтать. Отфильтровать раствор. В фильтрат внести 1—2 капли 0,01 н. раствора иодида калия. Выпадает ли осадок в этом случае? Объяснить наблюдаемые явления. Чем обуславливается высокая адсорбционная способность древесного угля?

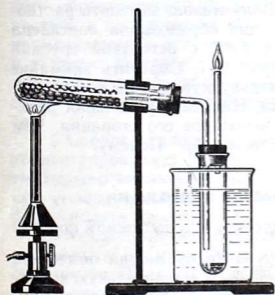


Рис. 110. Сухая перегонка дерева.

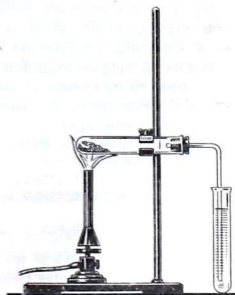


Рис. 111. Восстановление оксида меди (II) углем.

3. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЯ

На листе бумаги перемешать небольшие, примерно равные по массе порции оксида меди (II) и мелко измельченного древесного угля. Смесь пересыпать в сухую пробирку, укрепленную горизонтально в штативе (рис. 111). Закрывать пробирку пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустить в сосуд с известковой водой. Пробирку сильно нагревать до прекращения выделения газа. Наблюдать за происходящими изменениями. Дать пробирке остыть, рассмотреть ее содержимое, отметить его цвет. Написать уравнение реакции.

4. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНА И ЕГО ГОРЕНИЕ

а) Тщательно смешать предварительно обезвоженный ацетат натрия и натронную известь в объемном отношении 1:2. Наполнить смесью сухую пробирку на $\frac{3}{4}$ ее объема. Закрывать пробкой с газоотводной трубкой, укрепить в штативе и прокалить. Собирать выделяющийся газ над водой в небольшой цилиндр. После наполнения последнего метаном вынуть газоотводную трубку из воды (зачем?), а затем прекратить нагревание. Цилиндр вынуть из кристаллизатора, закрыв предварительно под водой стеклянной пластинкой. Написать уравнение реакции получения метана. Каким еще способом можно собрать метан?

б) Открыв цилиндр, поджечь метан. Для поддержания равномерного горения вытеснять газ, вливая в цилиндр воду. Написать уравнение реакции горения метана.

5. ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО СВОЙСТВА

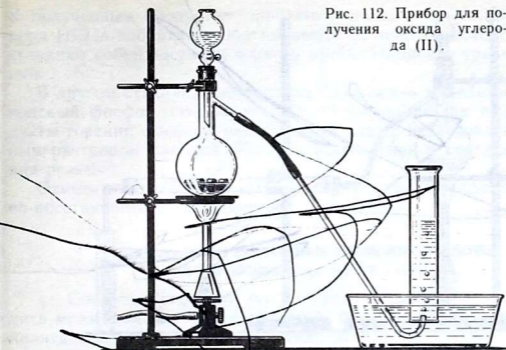
Положить в пробирку 2—3 кусочка карбида кальция величиной с горошину и прилить 2—3 мл воды. Воду можно заменить раствором H_2SO_4 (1:3). В этом случае реакция образования ацетилена идет спокойнее. Закрывать пробирку пробкой с оттянутой трубкой и поджечь выделяющийся ацетилен (рис. 91). Обратит внимание на характер пламени. Подуть через паяльную трубку на пламя ацетилена. Объяснить изменение его вида. Написать уравнения реакций получения ацетилена, полного и неполного его сгорания. Чем отличается пламя ацетилена от пламени метана? Почему?

6. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДА УГЛЕРОДА (II)

(Все работы с оксидом углерода (II) проводить в вытяжном шкафу)

а) Собрать прибор по рисунку 112. В колбу Вюрца поместить 5 г щавелевой кислоты (можно муравьиной), а в делительную воронку налить 12—15 мл концентрированной H_2SO_4 . Небольшими порциями приливать к щавелевой кислоте концентрированную H_2SO_4 и смесь нагревать. Выждав некоторое время после начала реакции,

Рис. 112. Прибор для получения оксида углерода (II).



собрать выделяющийся газ в цилиндр над водой. Закрыть цилиндр под водой стеклянной пластинкой, вынуть из кристаллизатора и сохранить для следующего опыта.

б) Открыв цилиндр, поджечь собранный в опыте б а) газ. Вливать в цилиндр воду, пока весь газ не будет вытеснен. Обратит внимание на цвет пламени. Составить уравнения реакций получения оксида углерода (II) и его горения. Почему при получении чистого оксида углерода (II) разложением щавелевой кислоты его следует пропускать через раствор щелочи?

в) Налить на $1/4$ пробирки раствора AgNO_3 и добавить к нему по каплям водного раствора аммиака до растворения первоначального образующегося осадка оксида серебра Ag_2O . Затем нагреть раствор и пропустить в него ток оксида углерода (II) из прибора, применявшегося в опыте б а), предварительно сменив газоотводную трубку на трубку, согнутую под углом. Наблюдать образование металлического серебра в виде черного порошка. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель в этом процессе.

г) Собрать прибор по рисунку 113. В колбу налить 10—15 мл концентрированной H_2SO_4 , в воронку — 4—6 мл муравьиной кислоты (можно воспользоваться прибором из опыта б а). В тугоплавкую стеклянную трубку положить немного оксида меди (II), в пробирку налить известковой воды.

Осторожно нагреть серную кислоту и по каплям добавлять к ней муравьиную кислоту. Через 2—3 мин, когда прибор будет заполнен оксидом углерода (II), опустить газоотводную трубку в пробирку с известковой водой, нагревать оксид меди (II) и время от времени у отверстия пробирки поджигать непрореагировавший газ. Наблюдать за происходящими явлениями. Написать уравнения реакций.

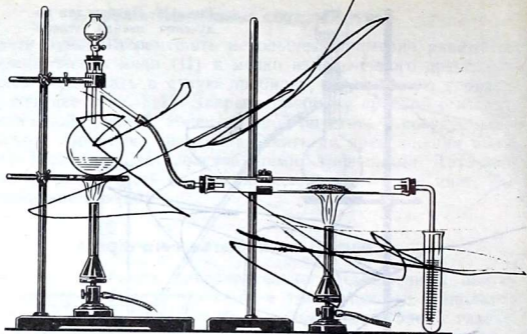


Рис. 113. Прибор для восстановления оксидов металлов оксидом углерода (II).

Какую роль выполняет оксид углерода (II) в окислительно-восстановительных процессах?

7. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)

а) В аппарат Киппа положить кусочки мрамора и налить раствор HCl (1:4). Наблюдать выделение газа. Можно ли использовать для этой цели раствор H_2SO_4 ?

б) Выделяющийся из аппарата Киппа газ пропустить в пробирку с водой, подкрашенной нейтральным раствором лакмуса. Что наблюдается? Написать уравнения реакций, происходящих при получении CO_2 и растворении его в воде.

Полученный раствор CO_2 в воде, подкрашенный лакмусом, прокипятить. Изменяется ли цвет? Выразить уравнениями равновесие, существующее в водном растворе оксида углерода (IV). Как сместить это равновесие?

Каким способом можно собирать CO_2 ?

в) Взять для опыта два стакана (или банки). Один из них наполнить CO_2 из аппарата Киппа. Проверить полноту заполнения сосуда газом с помощью горящей лучинки, поднесенной к отверстию стакана. В другой стакан бросить маленький кусочек ваты, смоченный спиртом, и поджечь его горящей лучинкой. Затем осторожно перелить CO_2 из первого стакана во второй. Что происходит? Проверить с помощью горящей лучинки, остался ли CO_2 в первом стакане. Какой вывод можно сделать о плотности CO_2 ?

г) В стакан, наполненный CO_2 , внести подожженную на воздухе ленту магния, держа ее щипцами. Наблюдать за горением магния.

К полученным продуктам прибавить немного разбавленного раствора HCl и взболтать. Оба ли вещества растворяются? Что представляют собой частички черного цвета? Написать уравнения реакций.

В другом стакане, наполненном CO_2 , сжечь в железной ложечке красный фосфор, предварительно подожженный на воздухе. Продукты горения фосфора растворить в воде и исследовать нейтральным раствором лакмуса. Описать наблюдения и составить уравнения реакций.

Отметить роль оксида углерода (IV) в проведенных окислительно-восстановительных процессах.

8. ВЗАИМНОЕ ВЫТЕСНЕНИЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И СЕРОВОДОРОДА ИЗ ИХ СОЛЕЙ

а) Собрать установку по рисунку 114. Аппарат Киппа зарядить мрамором и соляной кислотой. В первую промывную склянку налить немного раствора сульфида натрия, во вторую — раствора соли, являющегося реактивом на сероводород. Пропустить быстрый ток CO_2 через промывные склянки. Что происходит? Какая реакция протекает в первой склянке? Написать уравнение реакции.

б) Собрать такую же установку, как и в предыдущем опыте. Аппарат Киппа зарядить сульфидом железа (II) и раствором H_2SO_4 . В первую промывную склянку налить немного раствора NaHCO_3 или Na_2CO_3 , во вторую — известковой воды. Пропустить через промывные склянки быстрый ток сероводорода. Наблюдать, что происходит во второй склянке. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций.

Сопоставив оба опыта, сделать вывод, при каких условиях кислоты, близкие по летучести и по силе (табл. 9), могут вытеснять одна другую.

9. ОБРАЗОВАНИЕ СОЛЕЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

а) В пробирку с известковой водой пропускать в течение 2—3 мин быстрый ток CO_2 . Какие происходят изменения? Написать

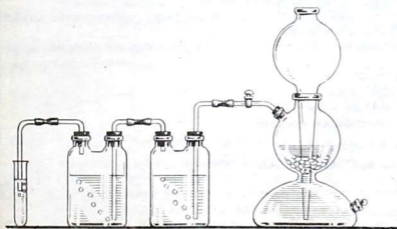


Рис. 114. Установка для взаимного вытеснения угольной и сероводородной кислот.

уравнения реакций. Назвать образующиеся соли. Написать их графические формулы. Сделать вывод об их растворимости в воде. Полученный раствор оставить для следующего опыта.

б) Раствор, полученный в опыте а), разлить в две пробирки. Одну из них нагреть, в другую добавить известковой воды. Написать уравнения происходящих реакций.

в) Пробирку, наполненную CO_2 и закрытую пробкой, опрокинуть в кристаллизатор с разбавленным раствором NaOH , после чего открыть пробку. Объяснить происходящее явление. Написать уравнение реакции. (После проведения данного опыта тщательно вымыть руки.)

10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Испытать действие растворов Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 на нейтральный раствор лакмуса. Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме. Какая соль в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или NaHCO_3 ? Дать объяснение.

11. СВОЙСТВА СОЛЕЙ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

а) Испытать отношение к воде и к растворам HCl и CH_3COOH следующих солей: Na_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 . Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Объяснить наблюдаемые явления.

б) Испытать отношение к нагреванию NaHCO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 . Для этого небольшие порции солей прокалить в пробирках с газоотводными трубками (опущенными в известковую воду) (рис. 111). Наблюдать за происходящим. Написать уравнения реакций.

Упражнения и задачи

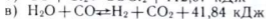
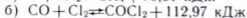
1. Определить валентность и степень окисления атома углерода в следующих соединениях: CH_4 , CH_3OH , HCOH , CO_2 .

2. Назвать соединения углерода, которые в химических реакциях являются: а) только восстановителями; б) только окислителями; в) восстановителями и окислителями. Написать уравнения соответствующих реакций.

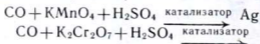
3. Почему для отделения CO от CO_2 смесь этих газов пропускают через раствор щелочи, а не через воду? Написать уравнения реакций.

4. Можно ли с помощью реакций, протекающих в растворе, приготовить карбонаты железа и алюминия? Дать объяснение.

5. Как влияет понижение температуры и уменьшение давления на равновесие реакций:



6. Закончить уравнения следующих реакций:



7. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия:

а) NaHCO_3 и HCl

б) NaHCO_3 и NaOH

- в) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и NaOH
 г) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$

8. Почему опасность отравления угарным газом при закрывании печей во время топки понижается по мере уменьшения накала углей? Для объяснения использовать тепловой эффект реакции образования CO .

9. После пропускания над раскаленным углем без доступа воздуха 44,8 л смеси CO_2 и CO объем ее увеличился на 11,2 л. Смесь газов, полученную после реакции с углем, пропустили через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом образовалось 40,5 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Рассчитать процентный состав исходной газовой смеси (по объему).

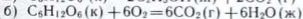
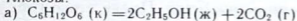
10. При нагревании смеси кристаллической соды и гидрокарбоната натрия ее масса уменьшилась до 15,9 г, и при этом выделилось 1,12 л CO_2 . Рассчитать массу исходной смеси солей.

11. Карбонат металла (II) обработали избытком раствора HCl . К образовавшемуся раствору добавили некоторую массу соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Выделившийся осадок отфильтровали и прокалили; при этом выделилось 1,12 л газа. Масса остатка после прокаливания составила 2 г. Назвать карбонат металла (II) и рассчитать массу израсходованной соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

12. В 1300 г воды растворено 180 г кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Плотность полученного раствора 1,16 г/см³. Определить массовую долю (%) вещества в растворе в расчете на безводную соль; молярную и нормальную концентрации определять исходя из кристаллогидрата.

13. Можно ли получить 1 н. раствор H_2CO_3 ? Подтвердить ответ расчетом, имея в виду, что в 1 объеме воды при 20 °С растворяется 0,88 объема CO_2 .

14. Вычислить значения ΔH_{298}^0 для протекающих в организме реакций превращения глюкозы:



ΔH_{298}^0 образования $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{к})$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ соответственно равны $-1273,0$ и $-277,6$ кДж/моль. Какая из этих реакций поставляет организму больше энергии?

XXXI. КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома кремния. Начертить схему распределения электронов по энергетическим ячейкам.

2. Какую степень окисления проявляют атомы кремния в соединениях? Привести примеры. Каково поведение соединений кремния в окислительно-восстановительных реакциях? Написать уравнения реакций.

3. Пользуясь приведенной ниже таблицей, сравнить между собой прочность химических связей, образуемых атомами кремния и углерода, и сделать вывод: а) какие соединения кремния должны быть более устойчивыми, чем аналогичные соединения углерода; б) чем объяснить существование огромного количества органических соединений?

Энергия химических связей, образуемых атомами углерода и кремния

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
C—H	410	Si—H	310
C—O	335	Si—O	440
C—C	347	Si—Si	210

4. В чем сходство и различие химических свойств водородных соединений углерода и кремния? Дать объяснение. Привести примеры уравнений соответствующих реакций.

5. Написать уравнения реакций получения силицидов, оксида кремния (IV) и кремниевых кислот. Указать условия получения этих соединений.

6. Сравнить свойства оксидов и гидроксидов кремния и углерода, привлекая сведения по теории строения вещества.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа. 3) Штатив с кольцом и лапкой. 4) Горелка. 5) Паяльная горелка. 6) Фарфоровая ступка с пестиком. 7) Фарфоровый треугольник. 8) Стаканы емкостью 250 мл (2 шт.). 9) Воронка. 10) Железный тигель. 11) Штатив с пробирками. 12) Стеклянная палочка. 13) Микрокальлятор.

Реактивы и материалы. 1) Магний (порошок). 2) Кварц (порошок) или речной песок. 3) Гидроксид натрия NaOH . 4) Карбонат калия K_2CO_3 . 5) Фторид кальция CaF_2 . 6) Мрамор или мел CaCO_3 . 7) Карбонат натрия Na_2CO_3 . 8) Железный лист. 9) Индикаторная бумага. 10) Фильтровальная бумага. 11) Стеклянная трубка (легкоплавкая). 12) Защитные очки.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 2) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ и разб. 1:1). 3) Гидроксид натрия NaOH (40%). 4) Хлорид аммония NH_4Cl (насыщ.). 5) Силикат натрия Na_2SiO_3 (10%-ный, конц.). 6) Раствор фенолфталеина. 7) Нейтральный раствор лакмуса.

1. ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ И СИЛАНОВ

Насыпать в пробирку на $1/5$ ее объема смесь порошка магния и тонко измельченного чистого сухого песка (в отношении масс 3:2). Пробирку укрепить в лапке штатива вертикально. (*Надеть защитные очки!*) Сначала прогреть всю смесь, а затем сильно нагревать дно пробирки до тех пор, пока смесь не раскалится. После этого горелку отставить, так как реакция протекает с выделением большого количества теплоты. Составить уравнения реакций, имея в виду, что, кроме кремния и оксида магния, получается также немного силицида магния Mg_2Si .

После охлаждения пробирку с продуктами реакции разбить в ступке и полученную массу бросать небольшими порциями в стакан с разбавленной (1:1) соляной кислотой. Какие продукты смеси взаимодействуют с HCl ? Написать уравнения реакций взаимодействия оксида и силицида магния с раствором соляной кислоты. Оценить восстановительные свойства образующего силана, имея в виду, что выделяющийся белый дым SiO_2 — продукт горения силана. После окончания реакции слить жидкость с осадка аморфного кремния, промыть осадок водой, отфильтровать и высушить. Отметить его цвет. Сохранить для следующего опыта. Сделать вывод об отношении кремния к разбавленному раствору соляной кислоты.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЯ СО ЩЕЛОЧАМИ

Небольшую порцию аморфного кремния, полученного в предыдущем опыте, нагреть в пробирке с 2—3 мл концентрированного раствора щелочи. Что наблюдается? Поджечь выделяющийся газ. Написать уравнение реакции.

3. ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

а) Получение гидрогеля кремниевой кислоты. К 5 мл концентрированного раствора силиката натрия прибавить 2—2,5 мл разбавленного раствора соляной кислоты (1:1) и хорошо

перемешать жидкость стеклянной палочкой. Вследствие выделения кремниевой кислоты все содержимое пробирки превращается в студень. Написать уравнение реакции.

б) Получение гидрозоля кремниевой кислоты. К 3—5 мл раствора силиката натрия прибавить немного концентрированной HCl. Получается коллоидный раствор кремниевой кислоты. Нагреть его до кипения. Что наблюдается?

в) Вытеснение кремниевой кислоты из ее солей. В раствор силиката натрия пропустить ток CO₂ из аппарата Киппа. Наблюдать образование кремниевой кислоты. Написать уравнение происходящей реакции. Какая из кислот — H₂SiO₃ или H₂CO₃ — является более слабым электролитом?

4. ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ

а) В пробирку поместить немного мелко измельченного кварца или песка и кусочек гидроксида натрия. Закрепить пробирку в штативе слегка наклонно и сплавить смесь. Написать уравнение реакции. После охлаждения пробирки обработать полученный сплав небольшим объемом воды и отфильтровать раствор от избытка кварца (песка). Отметить растворимость силиката натрия, написать уравнение его диссоциации. Доказать наличие в фильтрате Na₂SiO₃ (см. опыт 3 а).

б) Получить «растворимое стекло». Для этого смешать в ступке или фарфоровой чашке мелкорастертый песок с сухими Na₂CO₃ и K₂CO₃ (в отношении масс 4:5:5).

Смесь Na₂CO₃ и K₂CO₃ применяют потому, что она плавится при более низкой температуре, чем каждое вещество в отдельности. Температура плавления K₂CO₃ — 891 °С, Na₂CO₃ — 852 °С, а смеси, содержащей 48% Na₂CO₃, — 690 °С.

Смесь поместить в железный тигель и накаливать на паяльной горелке до тех пор, пока не прекратится выделение газа из расплава. После этого вылить расплав на железный лист и дать ему затвердеть. Написать уравнение реакции. Испробовать растворимость полученного «стекла» в холодной воде и при кипячении. Сравнить условия опытов 3 в) и 4 б) и сделать вывод об условиях взаимного вытеснения кремниевой и угольной кислот из их солей.

5. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

а) Испытать нейтральным раствором лакмуса раствор силиката натрия. Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

б) К 1—2 мл концентрированного раствора силиката натрия прилить при помешивании 2—3 мл насыщенного раствора хлорида аммония. Наблюдать образование осадка и газа. Написать уравнения гидролиза в молекулярной и ионной форме.

6. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СТЕКЛА

Кусочек стеклянной трубки нагреть в пламени горелки и быстро опустить в стакан с водой. Трубка ломается. Кусочки стекла перенести в фарфоровую ступку и, добавив небольшой объем дистиллированной воды, перетереть их в мелкий порошок. (*Надеть защитные очки!*) Затем в ступку добавить несколько капель раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Дать объяснение, имея в виду, что состав обыкновенного стекла выражают формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

7. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФТОРИДА КРЕМНИЯ (IV)

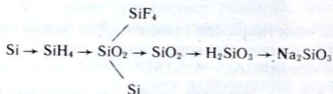
(Работу проводить в вытяжном шкафу)

Смешать немного фторида кальция с такой же массой песка. Всыпать смесь в пробирку, смочить ее небольшим объемом концентрированной H_2SO_4 и слабо подогреть. Написать уравнения происходящих реакций.

Над пробиркой подержать стеклянную палочку, смоченную водой. Объяснить образование на ней пленки оксида кремния (IV) (точнее, $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$). Написать уравнение реакции гидролиза SiF_4 .

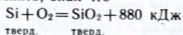
Упражнения и задачи

1. Написать уравнения реакций следующих превращений:



2. Написать уравнения реакций: а) силана с водой; б) силана с раствором гидроксидов натрия.

3. Кремний используют в качестве восстановителя некоторых элементов из их оксидов. Как это можно объяснить, зная что



4. Определить характер химической связи и степень окисления атома кремния в следующих соединениях: SiH_4 , SiO_2 , SiCl_4 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_2SiO_3 . Каково поведение этих веществ в окислительно-восстановительных реакциях? Привести примеры.

5. Написать уравнения реакций, протекающих при прокаливании:

а) оксида кремния (IV) с карбонатом натрия;

б) оксида кремния (IV) с гидроксидом натрия;

в) карбоната калия с кремниевой кислотой;

г) оксида кремния (IV) с гидроксидом кальция.

6. Какой объем воздуха, измеренного при $p = 98,64 \text{ кПа}$ и $t = 20^\circ\text{C}$, потребуется для сжигания 200 мл силана (при н. у.)?

7. Сколько килограммов кремния и какой объем 32%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$) потребуется для получения 15 м^3 водорода, измеренного при $t = 17^\circ\text{C}$ и $p = 98,64 \text{ кПа}$?

8. Какую массу $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 350 г 20%-ного раствора силиката натрия (в расчете на безводную соль)?

9. Состав оконного стекла приблизительно выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Вычислить теоретический расход сырья — соды, известняка и кремнезема — для получения 1 т такого стекла.

Написать уравнение реакции взаимодействия этих веществ при сплавлении.

10. Как наиболее простым способом различить карбонат и силикат?

11. Определить количественный состав смеси кремния, алюминия и карбоната кальция, если известно, что при обработке этой смеси раствором щелочи выделяется 8,96 л газа, а при обработке такой же навески исходной смеси раствором HCl также выделяется 8,96 л газа, пропускание которого через раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к образованию 8,1 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

12. Сколько миллилитров 28%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$) потребуется для растворения кремния, образовавшегося при прокаливании 6 г магния с 6 г SiO_2 ?

13. При сгорании смеси SiH_4 и CH_4 выделяется газ, а масса твердых продуктов реакции составляет 3 г. После пропускания газообразных продуктов через избыток раствора NaOH образовалось соединение с массой 15,9 г. Определить объемный состав исходной смеси и объем израсходованного кислорода при горении газов.

XXXII. ОЛОВО, СВИНЕЦ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов олова и свинца.
 2. Как получают олово и свинец из их оксидов? Составить уравнения реакций и указать условия их протекания.
 3. Написать уравнения реакций взаимодействия олова и свинца с соляной, серной и азотной кислотами.
 4. Охарактеризовать отношение олова и свинца к щелочам. Написать уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме.
 5. Каковы кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов олова и свинца? Привести примеры соответствующих реакций. Написать уравнения в молекулярной и ионной форме.
 6. Составить формулы молекул водородных соединений элементов главной подгруппы IV группы. Описать их строение.
 7. Какую степень окисления проявляют атомы олова и свинца в соединениях? Дать характеристику окислительно-восстановительных свойств этих соединений. Написать уравнения соответствующих реакций.
 8. Как можно обнаружить ионы Sn^{2+} и Pb^{2+} , находящиеся совместно в растворе? Составить уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной форме.
- Приборы и посуда.** 1) Весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа, заряженный для получения CO_2 . 3) Штатив металлический с кольцом и лапкой. 4) Паяльная горелка. 5) Паяльная трубка. 6) Горелка. 7) Паяльник. 8) Нож. 9) Тигельные щипцы. 10) Фарфоровая ступка с пестиком. 11) Фарфоровый треугольник. 12) Фарфоровый или металлический тигель. 13) Воронка. 14) Железная ложка. 15) Железный лист. 16) Штатив с пробирками. 17) Железная проволока. 18) Часовое стекло. 19) Асбестовая сетка. 20) Деревянная или металлическая форма. 21) Железная палочка. 22) Фарфоровая чашка. 23) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Олово. 2) Цинк (гранул.). 3) Свинец (кусочки). 4) Древесный уголь (порошок и кусочки). 5) Оксид олова (IV) SnO_2 . 6) Оксид свинца (IV) PbO_2 . 7) Оксид свинца (II) PbO . 8) Сурик Pb_3O_4 . 9) Хлорид олова (II) $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 10) Хлорид аммония NH_4Cl или канифоль. 11) Хлорид цинка ZnCl_2 . 12) Наждачная бумага. 13) Медные (или латунные) пластинки. 14) Фильтровальная бумага. 15) Индикаторная бумага.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (40%-ный и 2 н.). 5) Гидроксид калия KOH (40%-ный и 2 н.). 6) Водный раствор аммиака NH_3 (2 М). 7) Хлорид олова (II) SnCl_2 (0,5 н.). 8) Хлорид олова (IV) SnCl_4 (0,5 н.). 9) Хлорид ртути (II) HgCl_2 (0,5 н.). 10) Хлорид висмута (III) BiCl_3 (0,5 н.). 11) Нитрат висмута (III) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (0,5 н.). 12) Нитрат свинца (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.). 13) Ацетат свинца $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (0,5 н.). 14) Иодид калия KI (0,1 н.). 15) Хромат калия K_2CrO_4 (0,5 н.). 16) Сероводородная вода. 17) Хлорид натрия NaCl (0,5 н.). 18) Сульфат натрия Na_2SO_4 (0,5 н.). 19) Паяльная жидкость (55 г воды, 30 г ZnCl_2 и 15 г NH_4Cl).

ОЛОВО

1. ПОЛУЧЕНИЕ ОЛОВА

а) Небольшую порцию оксида олова (IV) растереть с порошком древесного угля. Полученную смесь положить в предварительно подготовленное углубление в кусочке древесного угля. Взять тигельными щипцами кусочек угля и, держа его в наклонном положении к осевой части пламени горячей горелки, с помощью паяльной трубки направить восстановительное пламя на смесь в углублении угля (рис. 109). Наблюдать за процессом образования металла. Написать уравнение реакции.

б) Пользуясь данными таблицы стандартных электродных потенциалов, подобрать металл, способный восстановить ионы Sn^{2+} из раствора его соли. Прodelать соответствующий опыт, используя один из имеющихся в лаборатории металлов и растворимую соль олова. Написать уравнение реакции.

2. ОКИСЛЕНИЕ ОЛОВА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Нагреть кусочек олова в железной ложечке на паяльной горелке. Наблюдать образование SnO_2 . Написать уравнение реакции.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛОВА С КИСЛОТАМИ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В шесть пробирок поместить по 2 кусочка олова и подействовать в отдельности разбавленными и концентрированными растворами кислот HCl , H_2SO_4 и HNO_3 сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Наблюдать происходящие процессы. Составить уравнения реакций, учитывая, что при взаимодействии олова с разбавленной HNO_3 (на холоде) в растворе образуется соль аммония, а при взаимодействии с концентрированной H_2SO_4 продукт реакции — оксид серы (IV).

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЛОВА СО ЩЕЛОЧАМИ

Поместить в пробирку 2—3 кусочка олова и прилить концентрированный раствор щелочи. Наблюдать происходящие изменения. Как доказать, что выделяющийся газ — водород? Написать уравнение реакции, имея в виду, что образуется гидроксоаннат (II).

5. ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДА ОЛОВА

Налить в фарфоровую чашку немного раствора SnCl_4 , добавить концентрированную HCl и бросить туда же кусочек металлического цинка. Перемешать содержимое чашки пробиркой, наполненной наполовину водой, после чего ввести пробирку в пламя горелки. Наблюдать на поверхности пробирки бегающие огоньки васильково-

синего цвета, образующиеся при сгорании SnH_4 . Написать уравнение реакции образования SnH_4 . Сравнить восстановительные свойства олововодорода и метана.

6. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА ОЛОВА (III)

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить гидроксид олова (II). Избегать избытка щелочи. Почему? Отметить цвет и характер осадка. Испытать действие на гидроксид олова (II) кислоты и щелочи. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Дать объяснение.

7. ОЛОВЯННЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ СВОЙСТВА

(Опыт б) проводить в вытяжном шкафу)

а) К раствору хлорида олова (IV) добавлять по каплям водный раствор аммиака до образования белого объемного осадка α -оловянной кислоты. Определить опытным путем отношение ее к кислотам и щелочам. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б) Кусочек олова облить в фарфоровой чашке концентрированным раствором HNO_3 и нагреть до кипения. Наблюдать образование белого осадка β -оловянной кислоты. После охлаждения содержимое чашки разбавить водой и промыть осадок декантацией. Испытать отношение β -оловянной кислоты к концентрированным растворам HCl и KOH . Наблюдения записать. Каково отличие в свойствах α и β -оловянных кислот?

8. ГИДРОЛИЗ ХЛОРИДА ОЛОВА (III)

Несколько кристалликов $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворить в возможно малом объеме воды, прибавляя ее по каплям. Определить с помощью индикаторной бумажки, подвергается ли соль гидролизу. Полученный концентрированный раствор разбавить водой. Что происходит? Как влияет разбавление на степень гидролиза соли? Написать уравнение реакции гидролиза. Доказать опытным путем, что реакция гидролиза является обратимой. Объяснить механизм происходящих процессов.

9. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Sn^{2+}

а) К небольшому объему раствора сулемы HgCl_2 (сильный яд!) добавить несколько капель раствора хлорида олова (II), а затем избыток его. Образующийся сначала белый осадок каломели Hg_2Cl_2 восстанавливается затем до металлической ртути. Поэтому наблюдается потемнение осадка. Составить уравнение окислительно-восстановительного процесса, принимая во внимание, что в молекуле Hg_2Cl_2 степень окисления атомов ртути +1.

б) Получить раствор гидроксостанната натрия (II) и добавить к нему небольшой объем растворимой соли висмута. Что наблюдается? Составить уравнения реакций, имея в виду, что сначала образуется осадок гидроксида висмута (III), а затем мелко раздробленный металлический висмут. Какие свойства проявляет гидроксостаннат (II)?

10. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА

а) Налить в две пробирки небольшой объем раствора хлорида олова (II). Получить сульфид олова, используя в качестве осадителя в одной пробирке сульфид аммония, а в другой — сероводородную воду. Отметить цвет и характер полученного сульфида. Оценить полноту осаждения в том и другом случае. Объяснить наблюдаемые явления. Испытать отношение сульфида олова (II) к раствору HCl. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б) Повторить опыт 10 а), взяв в качестве исходного вещества хлорид олова (IV). Отметить цвет и характер осадка.

СВИНЕЦ

Правила работы со свинцом

Соединения свинца ядовиты, поэтому после проведения опытов с соединениями свинца необходимо тщательно вымыть руки водой с мылом.

11. ПОЛУЧЕНИЕ СВИНЦА

а) Смешать на листе бумаги равные объемы измельченных порошков древесного угля и оксида свинца (II). Приготовленную смесь положить в углубление в плотном кусочке древесного угля. Направить на смесь с помощью паяльной трубки восстановительное пламя газовой горелки. Восстановление вести до тех пор, пока не образуется капелька расплавленного свинца. Составить уравнение реакции.

При застывании капельки свинца получается «королек», рассмотреть его и испытать на ковкость, для чего положить «королек» на чугунную (стальную) пластинку и расплющить молотком.

б) Ознакомившись с положением свинца в электрохимическом ряду напряжений и с величиной его стандартного электродного потенциала, подобрать металл, способный восстановить ионы Pb^{2+} из растворов его соли.

Проделать соответствующий опыт, используя один из имеющихся в лаборатории металлов и растворимую соль свинца. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель в этой реакции.

12. ОКИСЛЕНИЕ СВИНЦА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

а) Кусочек свинца разрезать ножом. Что происходит на месте разреза с поверхностью металла? Написать уравнение реакции.

б) Расплавить кусочек свинца в железной ложке на пламени паяльной горелкой. Наблюдать за изменением цвета поверхности свинца. Написать уравнение реакции, учитывая, что образуется оксид свинца (II).

13. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВИНЦА С КИСЛОТАМИ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В шесть пробирок поместить по 2 кусочка свинца и подействовать в отдельности разбавленными и концентрированными растворами HCl , H_2SO_4 и HNO_3 сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Наблюдать происходящие явления. Написать уравнения реакций.

При объяснении результатов опытов воспользоваться данными таблиц растворимости солей и электрохимического ряда напряжений.

14. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА СВИНЦА (II)

Из имеющейся в лаборатории растворимой соли свинца (II) получить его гидроксид. Отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции. Разделить осадок на две пробирки. В одну из них прибавить раствор HNO_3 , в другую — избыток щелочи. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Какими свойствами обладает гидроксид свинца (II)?

15. ОБНАРУЖЕНИЕ ИОНОВ Pb^{2+} В РАСТВОРЕ

С помощью реакций обмена получить хлорид, сульфат, иодид сульфид и хромат свинца (II). Отметить цвет и характер осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

16. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ СВИНЦА В СУРИКЕ

Ознакомиться с соединением Pb_3O_4 — свинцовым суриком. Отметить его цвет, отношение к воде.

К небольшой массе сурика прилить разбавленный раствор HNO_3 и нагреть до изменения цвета осадка (образуется PbO_2). Слить раствор с осадка в другую пробирку и одной из вышеприведенных реакций доказать наличие в растворе ионов Pb^{2+} . Написать уравнение реакции взаимодействия Pb_3O_4 и HNO_3 . Указать степень окисления атомов свинца в сурике.

17. СВОЙСТВА ОКСИДА СВИНЦА (IV)

(Опыт б) проводить в вытяжном шкафу)

а) Внести в фарфоровую чашку немного PbO_2 , облить концентрированным раствором КОН и нагревать 3—4 мин. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, имея в виду, что координационное число Pb^{+4} в гидроксокомплексе равно 6.

б) Прокипятить в пробирке небольшую порцию PbO_2 с избытком концентрированной HCl. Что происходит? Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции. Что является окислителем и что восстановителем в данной реакции?

18. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСОКАРБОНАТА СВИНЦА

К раствору ацетата свинца (II) добавить немного оксида свинца (II) и кипятить смесь в течение нескольких минут. Остывший раствор слить с осадка и пропустить через него ток CO_2 . Что наблюдается? Осадок отфильтровать и высушить между листочками фильтровальной бумаги. Отметить цвет и характер полученного осадка гидроксокарбоната свинца. Написать уравнения реакций. Составить графическую формулу полученной соли.

19. ПАЯНИЕ

а) Приготовить сплав (37% свинца и 63% олова), употребляемый в качестве мягкого припоя. Свинец и олово отвешивают на теххимических весах. Свинец расплавляют в железном или фарфоровом тигле, а затем добавляют олово. Сплав тщательно перемешивают железной палочкой, а затем отливают в форму деревянную или железную.

б) Перед паянием тщательно очистить поверхность металла при помощи напильника или наждачной бумаги и подготовить паяльник. Очищать паяльник прислонением натертого его «жала» к хлориду аммония или канифоли. Если поверхность «жала» чиста, припой пристаёт к нему ровным слоем, т. е., как говорят, легко «залуживает» паяльник.

в) Приготовить «паяльный» раствор. Его готовят растворением 30 г хлорида цинка и 15 г хлорида аммония в 55 г воды.

П а я н и е. Смочить спаиваемые поверхности (шов) «паяльным» раствором. Паяльник нагреть до температуры более высокой, чем температура плавления припоя. Нагретый паяльник прижать «жалом» к хлориду аммония, канифоли или погрузить на мгновение в «паяльный» раствор. Прикоснуться паяльником к куску припоя, набрать немного его и, касаясь спаиваемых поверхностей (шва), водить, слегка нажимая, до равномерного распределения припоя. Избыточные количества припоя могут быть удалены напильником.

Упражнения и задачи

1. Почему растворы солей олова готовят на подкисленной воде?
2. У какого из оксидов более выражены основные свойства: а) PbO или SnO ; б) PbO или PbO_2 ? Чем это объясняется?
3. Написать графические формулы Pb_2O_3 и Pb_3O_4 . К какому классу соединений можно отнести эти вещества?
4. Как доказать опытным путем амфотерность гидроксида олова (II)? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.
5. Произойдут ли реакции между следующими веществами в растворе: а) $SnCl_2$ и $FeCl_3$; б) $Pb(NO_3)_2$ и Cd ; в) $FeCl_2$ и $Pb(NO_3)_2$; г) $SnCl_2$ и Cu (табл. 12)?
6. Допisać уравнения реакций:
 - а) $KI + Pb_3O_4 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + \dots$ *$Pb_3O_4 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$*
 - б) $MnSO_4 + PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HMnO_4 + \dots$
 - в) $SnCl_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow \dots$
 - г) $SnCl_4 + Zn \rightarrow \dots$
7. Какая из солей больше подвержена гидролизу: а) $Pb(NO_3)_2$ или $Sn(NO_3)_2$; б) $SnCl_2$ или $SnCl_4$? Дать объяснение.
8. Какой объем 2 н. раствора $NaOH$ требуется прибавить к 200 г 5%-ного раствора $SnCl_2$, чтобы перевести его полностью в тетрагидроксиокомплекс?
9. К 5 г сурика добавили 20 мл 60%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,37$ г/см³), раствор с осадком нагрели, а затем разбавили водой до 2000 мл. Определить массу осадка и нормальную концентрацию соли в растворе.
10. Какой объем (при н. у.) оксида азота (IV) выделится, если 50 г сплава, содержащего 70% меди и 30% олова, обработать избытком концентрированного раствора азотной кислоты?
11. Определить массовую долю (%) растворенного вещества и нормальную концентрацию раствора $SnCl_2$, полученного при смешивании 250 мл 22%-ного раствора ($\rho = 1,19$ г/см³) и 150 мл 4%-ного раствора ($\rho = 1,03$ г/см³).
12. При нагревании смеси нитратов натрия и свинца (II) образовалось 22,3 г PbO и выделилось 6,72 л смеси газов. Определить массу исходной смеси солей.
13. Определить массу свинцовой пластинки после выдерживания ее в растворе, содержащем 1,88 г $Cu(NO_3)_2$, если весь нитрат меди вступил в реакцию, а исходная масса свинца составляла 6 г.

XXXIII. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Каковы особенности металлической связи? Какие физические свойства металлов ею обуславливаются?
2. Написать электронные формулы атомов лития, натрия, калия, рубидия и цезия. Как изменяются радиусы атомов, потенциалы ионизации и химическая активность простых веществ от лития к цезию?
3. Охарактеризовать отношение щелочных металлов к кислороду, водороду, воде и кислотам. Чем литий по своим свойствам отличается от других щелочных металлов? Дать объяснение.
4. Сравнить физические и химические свойства гидридов щелочных металлов и водородных соединений неметаллов. Объяснить различие в свойствах, используя представления о характере химической связи.
5. Написать уравнения реакций получения оксидов и гидроксидов щелочных металлов. Как изменяется растворимость и сила гидроксидов от лития к цезию? Дать объяснение.
6. Составить схемы электрохимических процессов, происходящих при электролизе расплава и раствора хлорида калия. Можно ли восстановить ион K^+ при помощи химических реакций из водного раствора? Дать объяснение.
7. Охарактеризовать строение кристаллов хлорида натрия и хлорида цезия. Указать тип химической связи, координационные числа натрия и цезия, величины эффективных зарядов. Дать объяснение.

8. Каковы физические и химические свойства солей щелочных металлов (растворимость, отношение к нагреванию, гидролиз, окислительно-восстановительные свойства)?

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа. 3) Колба Бунзена. 4) Воронка Бюхнера. 5) Водоструйный насос. 6) Штатив с кольцом. 7) Горелка. 8) Мерный цилиндр емкостью 100 мл. 9) Стекланный цилиндр емкостью 150 мл. 10) Термометр на 100 °С. 11) Фарфоровая ступка с пестиком. 12) Фарфоровые чашки небольшие (4 шт.). 13) Фарфоровый тигель. 14) Фарфоровый треугольник. 15) Нож. 16) Пинцет. 17) Железная ложечка с деревянной ручкой. 18) стакан емкостью 50—100 мл. 19) Воронка с отрезанным концом. 20) Стекланная палочка с платиновой проволокой. 21) Стекланная палочка. 22) Асбестовая сетка. 23) Стекланная трубка (узкая). 24) Штатив с пробирками. 25) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Литий. 2) Натрий. 3) Калий. 4) Пероксид натрия Na_2O_2 (порошок). 5) Хлорид натрия NaCl . 6) Хлорид калия KCl . 7) Нитрат натрия NaNO_3 . 8) Нитрат калия KNO_3 . 9) Карбонат калия K_2CO_3 . 10) Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. 11) Сульфид натрия Na_2S . 12) Гашеная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 13) Индикаторная бумага. 14) Фильтровальная бумага. 15) Лучинки.

Растворы. 1) Аммиак NH_3 водный (25%-ный). 2) Соляная кислота HCl (2 н.). 3) Серная кислота H_2SO_4 (2 н.). 4) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 5) Хлорид калия KCl (2 н.). 6) Хлорид лития LiCl (2 н.). 7) Иодид калия KI (0,5 н.). 8) Лакмус. 9) Фенолфталеин (спиртовой). 10) Крахмальный клейстер.

При работе со щелочными металлами соблюдать осторожность! Не брать щелочные металлы руками!

Не выбрасывайте остатки щелочных металлов в мусоросборники!

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛИТИЯ И НАТРИЯ С КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

(Работу проводить за стеклом вытяжного шкафа)

а) В укрепленную на деревянной ручке маленькую железную ложку положить кусочек металлического лития и внести ложку в пламя газовой горелки. Наблюдать плавление металла, а затем через некоторое время его сгорание. Отметить цвет пламени. Написать уравнение реакции, отметить название и цвет продукта реакции.

Растворить полученное соединение в небольшом объеме воды и испытать раствор индикатором. Сделать вывод о химическом характере полученного соединения. Написать уравнение реакции.

б) Вынуть пинцетом из банки с керосином кусок металлического натрия, положить на фильтровальную бумагу и отрезать от него ножом кусочек величиной с горошину. Хорошо осушить с поверхности фильтровальную бумагой кусочек натрия и поместить в фарфоровый тигель. Поместить тигель в треугольнике на кольце штатива и осторожно нагревать небольшим пламенем горелки до воспламенения натрия, после чего отставить горелку. Какое соединение получилось в результате реакции? Отметить его цвет. Написать его графическую формулу.

Доказать образование пероксид-иона, для чего добавить в тигель по несколько капель раствора KI и 2 н. раствора H_2SO_4 и одну-две капли крахмального клейстера. Наблюдать изменение окраски. О чем оно свидетельствует? Написать уравнения происходящих реакций.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ВОДОЙ

(Работу проводить за стеклом вытяжного шкафа)

Взять три фарфоровые чашки с водой. Отрезать по маленькому кусочку лития, натрия и калия и, обсушив их фильтровальной бумагой, бросить каждый в отдельную чашку с водой. Наблюдать за ходом реакции через стекло вытяжного шкафа. Защита стеклом необходима ввиду разбрызгивания раствора, происходящего в конце реакции. Отметить, какой из металлов наиболее активно взаимодействует с водой. Какой газ выделяется? Испытать индикатором полученные растворы. Написать уравнения реакций.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРОКСИДА НАТРИЯ С ВОДОЙ

В пробирку с небольшим объемом воды внести немного порошка пероксида натрия. Доказать опытным путем, какой газ выделяется в ходе реакции и какое вещество образуется в растворе. Написать уравнение реакции.

4. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В четыре пробирки положить порознь по несколько кристалликов KNO_3 , Na_2S , KCl и K_2CO_3 . Прилить по 2—3 мл дистиллированной воды.

Какие соли должны подвергаться гидролизу? Доказать это опытным путем.

Написать уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

5. ПОЛУЧЕНИЕ СОДЫ ПО АММИАЧНОМУ СПОСОБУ

В 100 мл воды растворить 30 г NaCl . К полученному раствору добавить 25 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, растворенного в возможно малом объеме воды. Смесь перелить в высокий стеклянный цилиндр и пропустить в него сильный ток CO_2 .

Примерно через 15 мин жидкость начинает мутнеть, а затем из нее выделяется обильный осадок NaHCO_3 .

Осадок отсосать на воронке Бюхнера, соединенной с водоструйным насосом, и промыть на фильтре небольшим объемом холодной воды. Перенести осадок в предварительно взвешенную фарфоровую чашку или тигель, высушить, а затем прокалить до постоянной массы.

Определив массу полученной кальцинированной соды, вычислить ее выход в процентах от теоретического.

6. ПОЛУЧЕНИЕ КАЛИЙНОЙ СЕЛИТРЫ

В стакан, содержащий 20 мл воды, внести 7,5 г KCl и растворить при нагревании, затем добавить 8,5 г измельченного NaNO_3 . Содержимое стаканчика кипятить в течение нескольких минут, после чего быстро отфильтровать жидкость от образовавшегося осадка NaCl, пользуясь укороченной стеклянной воронкой (с отрезанной трубкой) и воронкой для горячего фильтрования. Дать раствору охладиться и наблюдать выделение кристаллов KNO_3 . Отделить кристаллы на воронке Бюхнера и высушить их между листами фильтровальной бумаги.

Объяснить явления, наблюдаемые при опыте, исходя из растворимости солей, которые могут образоваться в растворе (табл. 4).

7. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ИЗ КАРБОНАТА КАЛИЯ

Налить в стакан 10 мл воды и растворить в ней 10 г карбоната калия. Нагреть раствор до кипения и прибавлять к нему небольшими порциями при помешивании 8—10 г хорошо измельченной гашеной извести. Полученный раствор кипятить, прибавляя воду так, чтобы объем жидкости оставался приблизительно одним и тем же до окончания реакции. Убедиться, что реакция дошла до конца. С этой целью надо взять часть жидкости в пробирку и подействовать на нее HCl. По окончании реакции дать раствору остыть и отделить декантацией прозрачную жидкость от осадка. Написать уравнение реакции взаимодействия поташа с гашеной известью.

Объяснить течение этой реакции в сторону образования гидроксида калия, принимая во внимание растворимость CaCO_3 и Ca(OH)_2 (табл. 4).

8. ОКРАШИВАНИЕ ПЛАМЕНИ СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Очищенную путем промывания в HCl и прокаливания платиновую или нихромовую проволоку внести в раствор какой-нибудь соли калия, а затем в несветящееся пламя газовой горелки. Наблюдать окрашивание пламени. Записать цвет пламени. То же сделать с солями лития и натрия.

Проволоку после каждой соли промывать HCl и прокаливать до полного исчезновения окрашивания пламени.

Упражнения и задачи

1. Дописать уравнения реакций, протекающих до конца. Дать объяснение.

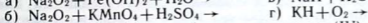
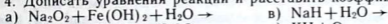
- | | |
|--|--|
| а) $\text{K}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow$ | д) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| б) $\text{KOH} + \text{CaCl}_2 \rightarrow$ | е) $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{KCl} \rightarrow$ |
| в) $\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | ж) $\text{KOH} + \text{LiCl} \rightarrow$ |
| г) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ | |

тверд. конц.

2. Химически чистый хлорид натрия получают, пропуская хлороводород через насыщенный водный, раствор поваренной соли. Объяснить, почему таким путем удастся очистить соль.

3. Чем объяснить, что растворы гидроксидов натрия и калия разъедают стекло, особенно при длительном кипячении? Написать уравнения реакций, обуславливающих разъедание стекла.

4. Дописать уравнения реакций и расставить коэффициенты:



5. Какой объем (при н. у.) оксида углерода (IV) теоретически необходим для получения гидрокарбоната натрия из 10 л 2 н. раствора NaOH?

6. Какой объем водорода, измеренного при 20 °С и 92 кПа, выделится при действии на воду 1 г сплава с массовой долей калия 30%, натрия 70%?

7. Определить нормальность 80%-ного раствора KOH, если плотность его раствора равна 1,065 г/см³.

8. Сколько потребуется смешать по объему 40%-ного раствора NaOH и воды для приготовления 100 л 12%-ного раствора NaOH?

9. При взаимодействии 1 г амальгамы натрия с водой был получен раствор щелочи, для нейтрализации которого израсходовалось 50 мл 0,1 н. раствора HCl. Определить массовую долю (%) натрия в амальгаме.

10. Смесь карбонатов натрия и калия массой 7 г обработали серной кислотой, взятой в избытке. При этом выделилось 1,344 л (н. у.) газа. Определить массовые доли (%) карбонатов в исходной смеси.

11. Рассчитать ΔG_{298}^0 реакции нейтрализации между сильным основанием и сильной кислотой.

XXXIV. БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов бериллия, магния, кальция, стронция и бария. Как изменяются радиусы атомов, потенциалы ионизации и химические свойства элементов в главной подгруппе II группы от бериллия к барию?

2. Охарактеризовать кислотно-основные свойства и получение гидроксидов бериллия и магния. Написать уравнения соответствующих реакций.

3. Объяснить, почему гидроксид магния растворяется в растворах солей аммония и какие щелочи следует применять для наиболее полного осаждения ионов Mg^{2+} .

4. Как можно получить гидроксиды щелочноземельных металлов? Написать уравнения соответствующих реакций. Как изменяется растворимость и сила гидроксидов щелочноземельных металлов от кальция к барию?

5. Как изменяется растворимость в воде карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов от кальция к барию?

6. Какие ионы сообщают воде «жесткость»? Как можно ее устранить? Написать уравнения соответствующих реакций.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Аппарат Киппа. 3) Штатив с лапкой и кольцом. 4) Горелка. 5) Фарфоровая ступка. 6) Фарфоровая чашка. 7) Фарфоровый тигель. 8) Фарфоровый треугольник. 9) Фарфоровая крышка от большого тигля. 10) Тугоплавкая пробирка с газоотводной трубкой. 11) Пипетка. 12) Колба плоскодонная емкостью 100 мл. 13) Стаканы емкостью 100—200 мл (2 шт.). 14) Палочка стеклянная с платиновой проволокой. 15) Палочка стеклянная. 16) Штатив с пробирками. 17) Щипцы тигельные. 18) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Магний (лента и порошок). 2) Кальций (кусочки). 3) Оксид магния MgO . 4) Карбонат кальция CaCO_3 (порошок). 5) Карбонат магния MgCO_3 (порошок). 6) Нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. 7) Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. 8) Индикаторная бумага. 9) Фильтровальная бумага. 10) Лучинки.

Растворы. 1) Соляная кислота HCl (2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (5%-ная и 2 н.). 3) Гидроксид натрия NaOH (2 н., не содержащий карбоната)¹. 4) Аммиак

¹ О приготовлении раствора гидроксида натрия и аммиака, не содержащих карбонатов.

водный (2 н., не содержащий карбоната). 5) Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (насыщен.). 6) Хлорид магния MgCl_2 (1 н.). 7) Сульфат магния MgSO_4 (1 н.). 8) Хлорид аммония NH_4Cl (2 н.). 9) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 10) Хлорид кальция CaCl_2 (1 н.). 11) Хлорид стронция SrCl_2 (1 н.). 12) Хлорид бария BaCl_2 (1 н.). 13) Сульфат натрия Na_2SO_4 (2 н.). 14) Сульфат кальция CaSO_4 (насыщ.). 15) Хлорид бериллия BeCl_2 (0,5 н.). 16) Мыло (2%-ное). 17) Фенолфталеин (спиртовой).

СОЕДИНЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

В две пробирки с раствором соли бериллия прилить раствор гидроксида натрия до выпадения осадка. Отметить цвет и характер осадка. Исследовать отношение осадка к раствору HCl и к избытку раствора NaOH . Сделать вывод о химическом характере гидроксида бериллия и написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, учитывая, что координационное число бериллия в гидроксобериллате равно четырем.

Раствор тетрагидроксобериллата натрия сохранить для опыта 2 б).

2. СРАВНЕНИЕ КИСЛОТНЫХ И ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

а) Гидролиз хлорида бериллия. Определить реакцию среды в растворе хлорида бериллия. Написать уравнение реакции гидролиза хлорида бериллия в молекулярной и ионной форме. На какой ступени заканчивается гидролиз? Что препятствует полному гидролизу?

б) Гидролиз тетрагидроксобериллата натрия. К раствору тетрагидроксобериллата натрия, полученному в опыте 1, добавить немного дистиллированной воды и, закрепив пробирку в штативе, нагреть ее небольшим пламенем горелки. Объяснить наблюдаемые явления. Какой процесс произошел в пробирке при нагревании раствора? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме. На основании опытов 2 а) и б) сравнить кислотные и основные свойства гидроксида бериллия.

МАГНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

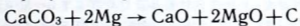
3. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ

а) Взаимодействие магния с водой. Кусочек ленты магния, очищенный наждачной бумагой, опустить в пробирку с дистиллированной водой. Можно ли обнаружить внешние признаки протекания химической реакции на холоде? Закрепить пробирку в штативе и нагреть небольшим пламенем горелки. Что наблюдается? После остывания пробирки испытать полученный раствор индикатором.

Написать уравнение реакции и отметить, при каких условиях она протекает.

б) Взаимодействие магния с кислотами. Ознакомиться по таблице с величиной стандартного электродного потенциала магния и сделать вывод о возможности его взаимодействия с разбавленными растворами HCl и H_2SO_4 . Проверить сделанные предположения опытным путем. Написать уравнения реакций.

в) Взаимодействие магния с карбонатом кальция. Смешать 5 г мелко измельченного CaCO_3 и 3 г порошка Mg и всыпать в сухую пробирку. Взять пробирку щипцами и осторожно нагреть смесь (начинать нагревание с верхнего слоя смеси). После окончания реакции и охлаждения пробирки содержимое ее перенести в фарфоровую чашку и обработать разбавленной HCl . Зачем? Обратит внимание на черные частички угля, образовавшиеся в результате реакции:



К какому типу химических реакций относятся реакции опытов а), б), в)? Какие свойства проявляет магний в этих реакциях?

4. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДА И ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

а) Получение и свойства оксида магния. Сжечь кусочек ленты магния над асбестовой сеткой и собрать продукты горения. Каков цвет полученного соединения? Внести порошок оксида магния в пробирку с дистиллированной водой, тщательно размешать стеклянной палочкой и добавить к раствору несколько капель раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

б) Получение гидроксида магния. Налить в две пробирки понемногу раствора какой-нибудь соли магния. Затем в одну пробирку добавить раствор гидроксида натрия, в другую — раствор аммиака. Отметить цвет и характер образующихся осадков. Обратит внимание на объем осадков. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Дать объяснение, почему объем осадка неодинаков в обеих пробирках. Отметить, концентрация какого иона увеличивается в растворе. Как накопление этого иона влияет на концентрацию иона OH^- в растворе аммиака?

Пробирку с осадком сохранить для следующего опыта.

в) Свойства гидроксида магния. В пробирку с осадком гидроксида магния, полученным в опыте б), прилить раствор хлорида аммония. Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах и объяснить причину растворения осадка. Можно ли растворить осадок гидроксида магния добавлением раствора хлорида натрия?

Получить осадок гидроксида магния. Разделить его на две пробирки.

Испытать отношение осадка к раствору HCl и к избытку раст-

вора NaOH. Сделать вывод о химическом характере гидроксида магния. Написать уравнение реакции.

5. СВОЙСТВА СОЛЕЙ МАГНИЯ

а) ~~Получение и свойства гидрокарбоната магния. К раствору сульфата магния прилить раствор соды до выпадения осадка. Каков его цвет? Написать уравнение реакции получения гидрокарбоната магния в молекулярной и ионной форме, учитывая участие в реакции воды.~~

Добавить в пробирку раствор хлорида аммония. Что наблюдается? Написать математическое выражение произведения растворимости гидрокарбоната магния и объяснить причину растворения осадка в растворе хлорида аммония. Написать уравнение реакции.

б) Получение гидрокарбоната магния. К очень сильно разбавленному раствору какой-нибудь соли магния добавить немного раствора Na_2CO_3 . Какое вещество выпадает в осадок? Раствор с осадком насытить CO_2 из аппарата Киппа. Наблюдать постепенное растворение осадка. Почему оно происходит? Написать уравнение реакции.

в) Термическая диссоциация карбоната магния. В тугоплавкую пробирку поместить немного карбоната магния и плотно закрыть пробкой с длинной газоотводной трубкой, конец которой опустить до дна высокого химического стакана. Нагреть пробирку. Испытать выделяющийся газ, опуская в стакан горящую лучинку. Нагревание закончить, когда прекратится выделение газа. Оставшееся вещество от прокаливания после охлаждения пробирки смешать с небольшим объемом воды и добавить в пробирку несколько капель раствора фенолфталеина. Написать уравнение реакции.

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

6. ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЯ

Взаимодействие кальция с водой. В пробирку на $1/3$ объема налить дистиллированную воду и опустить маленький кусочек кальция. Какой газ выделяется? Почему происходит помутнение раствора? Внести в раствор 1—2 капли раствора фенолфталеина. Что наблюдается? Написать уравнение реакции. Будет ли аналогичная реакция протекать со стронцием и барием?

7. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

а) К одинаковому объему растворов CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 , взятых в отдельных пробирках, прилить разбавленный раствор NaOH, не содержащий примеси карбоната. Обратит внимание на объем выпавшего осадка в каждой пробирке. Написать уравнения реакций.

б) Повторить опыт, взяв вместо NaOH водный раствор (2 н.) аммиака, не содержащий примеси карбоната. Сравнить полученные результаты с предыдущим опытом. Дать объяснение. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

8. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

а) Получение и свойства карбонатов щелочноземельных металлов. Получить в отдельных пробирках карбонаты кальция, стронция и бария из растворов соответствующих солей. Каков вид и цвет осадков? Нагреть содержимое пробирок. Обратит внимание на изменение вида осадков. Прилить во все пробирки разбавленный раствор HCl. Что происходит? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

б) Термическая диссоциация карбоната кальция. Получить CaCO_3 . Осадок отфильтровать, промыть и разделить на две порции. Одну порцию растереть с водой в кашицу и испытать ее реакцию на лакмус.

Другую порцию после высушивания положить в фарфоровый тигель и в течение 5—10 мин сильно прокалить в пламени горелки. После охлаждения тигеля его содержимое смешать с водой и испытать индикаторной бумажкой. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

в) Получение сульфатов щелочноземельных металлов. Получить в отдельных пробирках сульфаты кальция, стронция и бария из растворов соответствующих солей. Отметить цвет полученных осадков. Написать уравнения реакций. Испытать отношение осадков к разбавленным растворам HCl и HNO_3 . Объяснить наблюдаемые явления.

г) Сравнительная растворимость сульфатов щелочноземельных металлов. К находящимся в трех пробирках разбавленным растворам CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 добавить понемногу насыщенный раствор CaSO_4 (гипсовой воды).

Наблюдать различную скорость образования осадков. Какой сульфат выпадает в осадок наиболее медленно? В какой пробирке осадок не образуется? Написать уравнения реакций. Подобным же образом добавить в три пробирки с растворами CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 насыщенный раствор SrSO_4 . Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Сделать вывод о сравнительной растворимости сульфатов кальция, стронция и бария. Выписать из таблицы 10 величины произведения растворимости сульфатов кальция, стронция и бария. Соответствуют ли эти величины сделанному выводу?

9. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И ЕЕ УСТРАНЕНИЕ

а) Насыпать в колбочку (на кончике ножа) MgCO_3 и CaCO_3 . Налить до половины колбочки воды и взболтать в ней смесь этих двух солей. Из аппарата Киппа пропускать углекислый газ до полного растворения солей. Написать уравнения реакций.

Полученную жесткую воду оставить для следующих опытов.
б) Взять четыре пробирки: в одну налить дистиллированную воду, а в остальные три — полученную в предыдущем опыте жесткую воду.

В пробирку с дистиллированной водой приливать по каплям из бюретки мыльный раствор до получения устойчивой мыльной пены, встряхивая пробирку после каждой капли. Записать число капель, необходимых для этого. То же самое проделать с одной из пробирок, где находится жесткая вода. Обратит внимание на осадок, который получается на стенках пробирки. Объяснить, почему для образования пены в жесткой воде необходимо больше капель мыльного раствора.

в) В другую пробирку с жесткой водой приливать по каплям, все время взбалтывая, известковую воду до появления не исчезающей мути. После этого опять прилить, как и в первые две пробирки, мыльный раствор и заметить число капель, требуемое для образования пены.

г) Последнюю пробирку с жесткой водой прокипятить, охладить, после чего определить, сколько капель мыльного раствора требуется для образования пены.

Результаты записать в таблицу и из сопоставления полученных данных сделать выводы:

Пробирки	Число капель мыльного раствора до образования пены
С дистиллированной водой С жесткой водой без обработки С жесткой водой после прибавления известковой воды С жесткой водой после кипячения	

10. ОКРАШИВАНИЕ ПЛАМЕНИ СОЛЯМИ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Очистить платиновую или нихромовую проволоку, опуская ее в HCl и прокаливая в пламени газовой горелки. Затем опустить ее в раствор соли кальция и ввести в бесцветное пламя горелки. Наблюдать окрашивание пламени.

Проделать аналогичный опыт с солями стронция и бария. Записать цвет, в который окрашивают пламя соли щелочноземельных металлов.

Упражнения и задачи

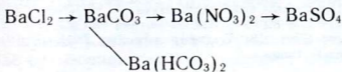
1. Как отличить гашеную известь от измельченного в порошок известняка?
2. Прокаливая карбонат кальция на воздухе, можно практически нацело разложить его на CaO и CO₂. Каким образом при той же температуре можно остановить разложение или направить процесс в обратную сторону?
3. Написать уравнения реакций, которые произойдут при добавлении соды к жесткой воде, содержащей Ca(HCO₃)₂, Mg(HCO₃)₂, CaSO₄.

4. В чем лучше растворяется гипс: в воде или в растворе, содержащем хлорид кальция? Почему?

5. Какие вещества получают в осадке при добавлении соды к раствору, содержащему соли $MgCl_2$, $CaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ и NH_4Cl ?

6. К осадку гидроксида магния отдельно прибавляли: а) избыток раствора щелочи; б) раствор сульфата аммония; в) раствор сульфата натрия; г) раствор соляной кислоты. Во всех ли случаях произошла реакция? Напишите уравнения возможных реакций.

7. Как можно осуществить переход:



Написать соответствующие уравнения реакций.

8. Какой осадок начнет выпадать в первую очередь, если к раствору, содержащему ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , по каплям приливать раствор сульфата калия? Почему?

9. Сколько килограммов соды потребуется для устранения жесткости 1000 л воды, насыщенной сульфатом кальция при 20 °С, если растворимость последнего равна 2 г на литр?

10. Какой объем 1 М раствора гидроксида натрия потребуется для перевода в тетрагидроксобериллат натрия хлорида бериллия, содержащегося в 600 г 6%-ного раствора?

~~XXXV. БОР, АЛЮМИНИЙ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ~~

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов бора и алюминия. Как изменяются радиусы атомов и потенциалы ионизации элементов в главной подгруппе III группы?

2. Из каких природных соединений получают бор и алюминий? Какие химические или электрохимические процессы при этом используют? Написать уравнения реакций восстановления бора из оксида бора и схему электрохимических процессов, протекающих у электродов при электролитическом производстве алюминия.

3. Написать уравнения реакций получения бориды магния, диборана, оксида бора и борных кислот. Указать степень окисления бора и условия получения этих соединений.

4. Каково отношение алюминия к кислороду, воде, щелочам? Написать соответствующие уравнения реакций.

5. Написать уравнения реакций взаимодействия алюминия с разбавленными и концентрированными растворами HCl , H_2SO_4 и HNO_3 .

6. Каковы химические свойства оксида и гидроксида алюминия? Написать соответствующие уравнения реакций. Объяснить амфотерность гидроксида алюминия с позиций протолитической теории.

7. Сравнить химические свойства бора и алюминия, их оксидов и гидроксидов. Объяснить, почему бор и его кислородные соединения по химическим свойствам отличаются от элементов главной подгруппы III группы.

8. Как протекает гидролиз солей алюминия, образованных различными по силе кислотами? Написать соответствующие уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Штатив с кольцом. 3) Горелка. 4) Железный тигель. 5) Фарфоровый тигель. 6) Фарфоровый треугольник. 7) Фарфоровая ступка. 8) Фарфоровая чашка (большая). 9) Воронка. 10) Стеклянная палочка. 11) Стеклянная палочка с платиновой или нихромовой проволокой. 12) Стакан емкостью 100 мл. 13) Тигельные щипцы. 14) Штатив с пробирками. 15) Прибор по рисунку 91.

Реактивы и материалы. 1) Магний (лента, порошок). 2) Алюминий (пластинки, стружка или опилки). 3) Тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура). 4) Борная

кислота H_3BO_3 . 5) Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. 6) Сульфат калия K_2SO_4 . 7) Хлорид натрия NaCl . 8) Индикаторная бумага. 9) Фильтровальная бумага. 10) Наждачная бумага. 11) Вата. 12) Органический краситель (например, метиловый фиолетовый). 13) Микрокалькулятор.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,41 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Соляная кислота (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (30%-ный и 2 н.). 5) Аммиак NH_3 водный (25%-ный). 6) Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (насыщ.). 7) Хлорид кобальта (II) CoCl_2 (конц.). 8) Нитрат кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 н.). 9) Хлорид ртути (II) HgCl_2 (0,5%-ный) или нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (0,2 н.). 10) Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,5 н.). 11) Ацетат натрия NaCH_3COO (0,5 н.). 12) Хлорид аммония NH_4Cl (насыщ.). 13) Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (2 н.). 14) Сульфат хрома (III) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (конц.).

1. ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО БОРА

(Работу производить в вытяжном шкафу)

а) В железный тигель насыпать немного борной кислоты, нагреть на горелке и прокалить сначала слабо, а затем сильно. Наблюдать образование стекловидной массы оксида бора (III). Написать уравнения ступенчатой дегидратации ортоборной кислоты и образования оксида бора (III).

После остывания полученную массу оксида бора (III) извлечь из тигля, растереть тщательно в ступке, взвесить и смешать с двойной по массе порцией порошкообразного магния. Смесь всыпать в тигель и прокалить в пламени горелки. Реакцию наблюдать через опущенное стекло вытяжного шкафа. Полученную в результате массу после остывания всыпать в стакан и обработать разбавленной HCl . (Зачем?) Какие компоненты смеси будут взаимодействовать в HCl ? Как они образовались? Написать соответствующие уравнения реакций. Отфильтровать порошок бора. Записать его цвет и отношение к разбавленной HCl .

б) Немного порошкообразного бора обработать раствором щелочи. Сравнить отношение бора и кремния к растворам щелочей.

2. ПОЛУЧЕНИЕ ОРТОБОРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СВОЙСТВА

а) В пробирку с насыщенным раствором тетрабората натрия (буры) осторожно прилить концентрированной H_2SO_4 . Охладить пробирку со смесью под краном. Отметить цвет образующихся кристаллов. Написать уравнение реакции. Объяснить, почему H_2SO_4 вытесняет ортоборную кислоту. Можно ли взять для этой реакции HCl ?

б) Испытать растворимость ортоборной кислоты в воде на холоде и при нагревании. Вывод записать.

в) Немного ортоборной кислоты растворить в воде и испытать раствор индикаторной бумажкой. Раствор сохранить для опыта д). По изменению окраски индикатора сделать вывод о силе ортоборной кислоты. Вывод подтвердить значением степени диссоциации (табл. 8).

Написать уравнения ступенчатой диссоциации ортоборной кислоты. По какой ступени в большей степени диссоциирует ортоборная кислота? Почему?

Ответ подтвердить числовыми значениями констант диссоциации (табл. 9).

г) Приготовить смесь из 1 г ортоборной кислоты и 1 г хлорида натрия и поместить ее в пробирку. Укрепить пробирку в лапке штатива и нагреть. По запаху (*осторожно!*) определить, какой газ выделяется в результате опыта. Обнаружить выделяющийся газ химическим путем. Как? Написать уравнение реакции. Почему в данном случае ортоборная кислота вытесняет соляную?

Сравнить этот опыт с опытом 2 а) и сделать вывод, какие кислоты и при каких условиях могут вытеснять ортоборную кислоту и какие кислоты могут быть вытеснены ортоборной кислотой из их солей.

д) В раствор ортоборной кислоты, полученный в опыте в), опустить кусочек ленты (или порошка) магния. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции, учитывая, что получается метабора́т магния.

е) Накалить в пламени горелки ушко платиновой или нихромовой проволоки, коснуться им растертой в порошок H_2BO_3 и вместе с прилипшими частицами последней вновь внести его в пламя горелки у края его внешнего конуса. Наблюдать изменение цвета пламени горелки. Отметить и записать в тетрадь получающийся цвет пламени.

3. СВОЙСТВА СОЛЕЙ БОРНЫХ КИСЛОТ

а) Испытать раствор тетрабората натрия (буры) лакмусовой бумажкой. Какова реакция среды в растворе? Написать уравнение реакции гидролиза тетрабората натрия.

б) Захватить в ушко платиновой или нихромовой проволоки немного кристаллов тетрабората натрия и ввести в пламя горелки. Наблюдать образование прозрачного стекловидного перла. Написать уравнение реакции, происходящей с тетраборатом натрия при нагревании.

в) Полученный перл тетрабората натрия опустить в пробирку с концентрированным раствором соли кобальта и снова прокалить. Отметить цвет полученного перла. Каков химический состав перла? Какое соединение придает ему характерную окраску?

г) Повторить опыт б). Опустить полученный перл тетрабората натрия в концентрированный раствор соли хрома (III) и снова прокалить. Отметить цвет полученного перла. Какое соединение придает перлу отмеченную в опыте окраску?

Примечание. После опыта платиновую (или нихромовую) проволоку очистить, для чего раздробить перл, промыть проволоку раствором соляной кислоты и прокалить в пламени горелки.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С КИСЛОРОДОМ

Пластинку алюминия очистить наждачной бумагой. На свежую поверхность металла нанести каплю раствора нитрата ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ или хлорида ртути (II) HgCl_2 . (*Осторожно, эти растворы ядовиты!*) Наблюдать изменение внешнего вида пластинки под каплей раствора. Почему оно происходит? Затем каплю раствора смыть в специальный сосуд, мокрое место слегка протереть ватой или бумагой и оставить металл на воздухе. Наблюдать окисление алюминия и происходящее при этом разогревание пластинки. Каков внешний вид образующегося оксида алюминия?

Написать уравнения происходивших реакций.

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ СО ЩЕЛОЧАМИ

Собрать прибор по рисунку 91. В пробирку прибора насыпать немного стружек алюминия и прилить 30%-ный раствор гидроксида натрия. Доказать опытным путем, что выделяющийся газ — водород. (*Перед поджиганием газа провести проверку H_2 на чистоту.*) Написать уравнение реакции, учитывая, что в реакции принимает участие вода. Каков механизм растворения алюминия в щелочах? Дать название образующемуся гидроксокомплексу.

6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С ВОДОЙ

Положить в пробирку немного опилок алюминия и взболтать с 3—5 мл воды. Происходит ли реакция? Дать объяснение. Прокипятить опилки, добавить в пробирку 2—3 мл разбавленного раствора щелочи. Затем слить жидкость, несколько раз промыть опилки водой для удаления щелочи и оставить их постоять с водой. Через некоторое время наблюдать выделение пузырьков газа. Доказать опытным путем, какой газ выделяется. Написать уравнение реакции алюминия с водой. При каком условии возможна эта реакция?

7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ С КИСЛОТАМИ

(Опыты б) и в) проводить в вытяжном шкафу)

а) Ознакомиться с положением алюминия в электрохимическом ряду напряжений металлов и с величиной стандартного электродного потенциала алюминия. Сделать вывод о возможности взаимодействия алюминия с разбавленными растворами HCl и H_2SO_4 . Какие продукты должны получаться в результате реакций?

Проверить правильность сделанного вывода на опытах, для чего в две пробирки положить немного стружек алюминия и прилить в одну пробирку 2 н. раствор HCl , в другую — 2 н. раствор H_2SO_4 . Сравнить активность взаимодействия алюминия с HCl и H_2SO_4 на холоде. Подогреть пробирки с разбавленными кислотами.

Что наблюдается? Какой газ выделяется в обоих случаях на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. Указать окислитель и восстановитель в этих реакциях.

б) В пробирку опустить немного стружек алюминия и прилить концентрированной H_2SO_4 . Осторожно нагреть пробирку. Наблюдать помутнение раствора и объяснить его. Написать уравнение реакции.

в) Кусочек алюминия (предварительно очищенный наждачной бумагой) опустить в пробирку. Прилить немного концентрированной HNO_3 . Происходит ли растворение алюминия в концентрированной HNO_3 на холоде? Через несколько минут вылить кислоту из пробирки осторожно, не встряхивая металла (почему?), промыть его 2—3 раза водой. Затем прилить концентрированной HCl . Наблюдать, происходит ли взаимодействие алюминия с HCl . Сравнить с опытом 7 а). Дать объяснение, что происходит с поверхностью алюминия при действии на нее холодной концентрированной HNO_3 . Затем слить HCl , промыть металл водой и прилить снова концентрированную HNO_3 . Осторожно нагреть пробирку. Какой газ выделяется? Написать уравнение реакции алюминия с концентрированной HNO_3 при нагревании.

На основании проведенных опытов сделать вывод, в каких кислотах и при каких условиях можно растворить алюминий.

8. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

а) К раствору соли алюминия в пробирке приливать по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка. Каков цвет и характер осадка? Что он собой представляет? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

б) Разделить осадок на две пробирки и исследовать его отношение к раствору HCl и к раствору $NaOH$. Сделать вывод о химическом характере гидроксида алюминия. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Изобразить схему равновесия, устанавливающегося в насыщенном растворе гидроксида алюминия, согласно протолитической теории. Как смещается это равновесие при добавлении избытка щелочи, избытка кислоты?

в) Получить осадок гидроксида алюминия и отфильтровать его. Промыть осадок на фильтре. Пропустить через фильтр с осадком слабоокрашенный раствор какого-нибудь органического красителя, например метилового фиолетового. Наблюдать изменение окраски фильтрата. На какие свойства гидроксида алюминия указывает этот опыт?

9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

а) Испытать раствор сульфата алюминия индикаторной бумажкой. Объяснить изменение цвета и сделать вывод о силе гидроксида

алюминия как основания. Написать уравнения реакций ступенчатого гидролиза сульфата алюминия в молекулярной и ионной формах. Объяснить, почему гидролиз данной соли не идет до конца.

б) К раствору сульфата алюминия прибавить раствор сульфида аммония. Наблюдать выпадение осадка. Полученный осадок отфильтровать, промыть на фильтре водой и разделить на две части. К одной части прилить разбавленную HCl, к другой — раствор NaOH.

Что происходит? Какой вывод о составе полученного осадка можно сделать на основании этих опытов? Написать уравнения реакций, происходящих между растворами сульфата алюминия и сульфида аммония в водной среде в молекулярной и ионной форме. Образование каких веществ в данных реакциях обуславливает течение гидролиза до конца? Почему? На основании опыта сделать вывод, можно ли получить сульфид и карбонат алюминия в результате обменных реакций в водных растворах.

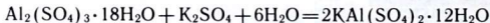
в) К раствору сульфата алюминия прилить раствор ацетата натрия. Отмечаются ли внешние признаки протекания химической реакции?

Прокипятить раствор. Что происходит? Объяснить, какую роль в протекании реакции сыграло кипячение раствора. Написать уравнения реакций между растворами сульфата алюминия и ацетата натрия в молекулярной и ионной формах. Какое вещество выпадает в осадок?

г) Получить раствор гидроксоалюмината натрия. Затем прилить концентрированный раствор NH₄Cl и нагреть. Что наблюдается? Каков вид и состав осадка? Определить (по запаху), какой газ выделяется. Написать уравнения реакций.

10. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ

Получение алюмокалиевых квасцов основано на реакции:



Отвесить на теххимических весах 7,5 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и растворить в 50 мл воды, взяв для этой цели достаточно большую фарфоровую чашку. Рассчитать по уравнению реакции и отвесить необходимую для реакции массу K_2SO_4 . Приготовить горячий насыщенный раствор сульфата калия¹ и влить его при помешивании в фарфоровую чашку. Наблюдать через некоторое время выпадение кристаллов квасцов. По охлаждении и окончании кристаллизации слить маточный раствор, высушить кристаллы квасцов между листами фильтровальной бумаги и взвесить полученные кристаллы. Вычислить процент выхода.

¹ Растворимость K_2SO_4 в 100 г воды при 20 °С — 11,11 г, при 70 °С — 19,75 г, при 80 °С — 21,4 г, при 90 °С — 22,4 г.

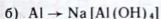
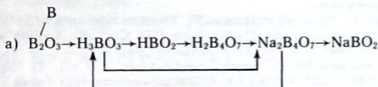
11. ОБРАЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КОБАЛЬТА

Свернуть небольшой кусочек фильтровальной бумаги в жгутик, смочить его несколькими каплями концентрированного раствора какой-нибудь соли алюминия и 1—2 каплями разбавленного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Захватив жгутик тигельными щипцами, высушить его, поместив высоко над пламенем горелки. После этого положить жгутик в сухой тигель, сжечь бумагу и золу сильно прокалить. В тигельке образуется при высокой температуре алюминат кобальта $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ в виде синей массы, называемой тенаровой синью. Написать уравнения реакций.

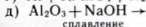
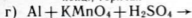
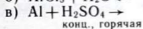
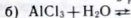
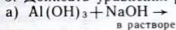
Образование тенаровой сини указывает на наличие ионов алюминия.

Упражнения и задачи

1. Написать молекулярные и графические формулы метабората бария, тетрабората кальция, метаалюмината калия, гексагидроксоалюмината натрия.
2. Написать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



3. Дописать уравнения реакций, поставить коэффициенты:



4. Почему алюминий, находясь в электрохимическом ряду напряжений металлов значительно левее водорода, не вытесняет последний из воды, но легко вытесняет его из водного раствора щелочи? Какую роль играет щелочь в этом процессе? Изобразить уравнениями отдельные стадии этого процесса.

5. Написать уравнения реакций, происходящих при взаимодействии водных растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 .

6. Какой объем 1 М раствора NaOH надо затратить для нейтрализации 200 г 3%-ного раствора борной кислоты, если продуктом реакции является $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$?

7. Какое количество вещества борной кислоты можно получить из 20 г аморфного бора при окислении его 65%-ным раствором азотной кислоты, если последнего добавлено 50 мл ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) и HNO_3 восстанавливается до NO ?

8. В производстве алюминия на каждую тонну алюминия расходуется около 2 т глинозема. Вычислите выход (в процентах) алюминия, принимая во внимание, что алюминий и исходный оксид не содержат примесей.

9. При растворении в соляной кислоте сплава магния с алюминием массой 50 г выделился водород объемом 48,25 л (н. у.). Определить массовые доли (%) металлов в сплаве.

10. Рассчитать ΔG_{298}^0 реакции восстановления алюминием металлов из следующих оксидов: FeO , Fe_3O_4 , CaO , CuO , PbO . Определить возможность их протекания при стандартных условиях.

XXXVI. МЕДЬ, СЕРЕБРО И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов меди, серебра и золота.
2. Какую степень окисления проявляют атомы меди, серебра и золота в соединениях? Дать объяснение. Привести примеры.
3. В чем заключается сходство и отличие электронных структур и химических свойств металлов подгруппы меди и щелочных металлов? Дать объяснение. Сравнить изменение восстановительной активности металлов в главной и побочной подгруппах I группы периодической системы Д. И. Менделеева с увеличением зарядов ядер атомов.
4. Каково отношение меди и серебра к соляной, серной и азотной кислотам различной концентрации на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций.
5. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов меди (I и II), серебра (I) и золота (I и III). Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
6. Какие координационные числа характерны для меди, серебра и золота в комплексных соединениях? Привести примеры. Написать уравнения реакций получения комплексных соединений меди и серебра.
7. Окислительно-восстановительные свойства соединений меди (I и II), серебра (I) и золота (I и III). Привести примеры.

Приборы и посуда. 1) Аккумулятор (4—6 В) или выпрямитель. 2) U-образная трубка. 3) Графитовые электроды. 4) Водяная баня. 5) Песчаная баня. 6) Круглодонная колба. 7) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Медные стружки. 2) Медная проволока. 3) Цинк (гранул.). 4) Железо восстановленное. 5) Оксид меди (II) CuO . 6) Хлорид меди (II) CuCl_2 . 7) Индикаторная бумага. 8) Фильтровальная бумага.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (конц., $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Соляная кислота HCl (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 4) Гидроксид натрия NaOH (40%-ный и 2 н.). 5) Аммиак NH_3 водный (25%-ный и 2 н.). 6) Хлорид меди (II) CuCl_2 (0,5 н.). 7) Сульфат меди (II) CuSO_4 (0,5 н.). 8) Иодид калия KI (0,1 н.). 9) Глюкоза (10%-ный). 10) Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (2 н.). 11) Роданид калия KSCN (0,5 н.). 12) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 13) Сернистая кислота H_2SO_3 (свежеприготовленная). 14) Крахмальный клейстер. 15) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 16) Хлорид олова (II) SnCl_2 (0,5 н.). 17) Бромид натрия NaBr (0,5 н.). 18) Хлорид натрия NaCl (2 н.). 19) Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 н.).

1. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДИ

а) Электролиз раствора сульфата меди. Составить схему электролиза раствора сульфата меди (II). Указать, какие процессы происходят на инертных электродах. Собрать прибор по рисунку 115. Наблюдать на одном из электродов выделение пузырьков газа. С каким полюсом источника тока соединен этот электрод? Через несколько минут выключить ток и вынуть электроды из раствора. На каком электроде выделилась медь?



б) Восстановление ионов меди из растворов ее солей более активным

Рис. 115. Прибор для электролиза.

В данном опыте в U-образную трубку наливают раствор сульфата меди (II), опускают в него графитовые электроды и пропускают постоянный электрический ток от аккумулятора.

металлом. Налить в пробирку раствор соли меди (II), опустить в него несколько кусочков металла, способного восстанавливать ионы меди. Наблюдать за изменением окраски раствора и поверхности металла. Объяснить происходящие явления, используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов. Написать уравнение реакции.

2. СВОЙСТВА МЕДИ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Взаимодействие меди с кислотами. К небольшому количеству медных стружек прилить в отдельных пробирках разбавленные и концентрированные растворы кислот HCl , H_2SO_4 и HNO_3 .

Наблюдать происходящие явления. Те пробирки, в которых реакция не началась, нагреть (*осторожно!*). Со всеми ли кислотами взаимодействует медь? Обратит внимание на окраску раствора. Присутствие какого иона обуславливает эту окраску? Определить по характерному запаху и окраске выделяющиеся в результате реакции газы.

Написать уравнения реакций, объяснить подбор коэффициентов. Сделать вывод о восстановительных свойствах меди.

б) Взаимодействие меди с ионами менее активных металлов. Пользуясь электрохимическим рядом напряжений металлов, определить, ионы каких металлов в растворах их солей способны окислять медь.

В раствор нитрата ртути (II) опустить конец медной проволоки, предварительно зачищенной наждачной бумагой. Какие наблюдаются признаки протекания химической реакции? Написать уравнение реакции.

СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II)

3. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА МЕДИ (III)

а) Получить осадок гидроксида меди (II). Отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции.

б) Доказать экспериментально, что гидроксид меди (II) проявляет амфотерные свойства. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

в) Получить осадок гидроксида меди. Жидкость с осадком взболтать и нагреть до кипения. Почему изменился цвет осадка? Написать уравнение реакции. Какой вывод можно сделать о термической стойкости гидроксида меди (II)?

4. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ МЕДИ (III)

а) Испытать индикаторной бумажкой раствор соли меди (II). Какова реакция среды? Написать уравнение реакции гидролиза.

б) К раствору сульфата меди (II) прилить раствор карбоната натрия. Какие признаки протекания химической реакции наблюдаются? Написать уравнение реакции взаимодействия сульфата меди (II) с карбонатом натрия при участии воды.

5. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ МЕДИ (II)

К раствору сульфата меди (II) добавлять по каплям раствор аммиака до растворения выпадающего вначале осадка основной соли. Написать уравнения реакций. В состав какого иона входят атомы меди? Каков цвет образовавшегося иона? Составить уравнение электролитической диссоциации образовавшейся комплексной соли и написать выражение константы нестойкости комплексного иона. Доказать опытным путем, что в растворе этой соли имеются сульфат-ионы.

Пользуясь таблицей произведения растворимости, подобрать реактив, с помощью которого можно обнаружить ионы меди (II) в растворе комплексной соли.

СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (I)

6. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА МЕДИ (II)

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить осадок гидроксида меди (II). К образовавшемуся осадку добавить избыток раствора щелочи и раствор глюкозы. Смесь хорошо перемешать и нагреть. Образуется сначала осадок гидроксида меди (I), который при более сильном нагревании переходит в оксид меди (I). Отметить окраску гидроксида меди (I) и оксида меди (I). Написать уравнения реакций.

Какова роль глюкозы в этой реакции? Какие выводы можно сделать о термической стойкости гидроксида меди (I)?

7. ПОЛУЧЕНИЕ ИОДИДА МЕДИ (II)

К раствору CuSO_4 прилить раствор KI . Дать осадку осесть. Отлить часть раствора, разбавить его водой и добавить немного крахмального клейстера. Наблюдать изменение окраски раствора. Написать уравнение реакции. Реактивом на какое вещество является крахмал?

К оставшемуся раствору с осадком добавить раствор сернистой кислоты до исчезновения бурой окраски. Написать уравнение реакции. Отметить окраску иодида меди (I).

8. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА МЕДИ (II)

Приготовить 25 мл 8%-ного раствора хлорида меди (II). Полученный раствор поместить в фарфоровую чашку, прилить 10 мл концентрированной HCl и внести 2 г медных стружек. Реакцион-

ную смесь нагревать на песчаной бане (под тягой) до полного восстановления ионов Cu^{2+} . Реакцию можно считать законченной тогда, когда проба раствора, внесенная в пробирку с чистой водой, перестает окрашивать раствор в голубой цвет.

Когда реакция закончится, перелить раствор в стакан с 50 мл свежеприготовленной дистиллированной воды. Отметить цвет образовавшегося осадка. Написать уравнение реакции.

Правила работы с серебром

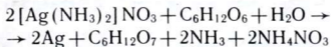
При работе следует помнить о ценности серебра и его соединений, поэтому необходимо применять минимальные порции реактивов, и все остатки после реакций сливать в специальную посуду, находящуюся у лаборанта.

9. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРА

а) Восстановление ионов серебра из растворов его солей более активными металлами. Подобрать (из имеющихся в лаборатории) металлы различной активности, которыми можно восстановить ионы серебра из растворов его солей, налить в пробирки раствор соли серебра и опустить металлы. Сравнить скорости происходящих реакций. Дать объяснения, используя данные таблицы стандартных электродных потенциалов. Написать уравнения реакций.

б) Восстановление ионов серебра солями олова (II). Получить из имеющихся в лаборатории реактивов тетрагидроксоаннат (II) натрия. К полученному раствору добавить 1—2 капли раствора соли серебра. Что представляет собой выпавший черный осадок? В какой среде протекает данная реакция? Написать уравнения реакций и объяснить подбор коэффициентов.

Получение серебряного зеркала. В хорошо вымытую сухую пробирку налить раствор AgNO_3 , добавить к нему по каплям раствора NH_3 до растворения выпавшего вначале осадка Ag_2O (избегать избытка раствора NH_3). К полученному раствору прилить 10%-ный раствор глюкозы в объеме, равном объему раствора, находящегося в пробирке. Раствор перемешать и поставить на водяную баню при 50—60 °C на 2—3 мин. Какое вещество образовалось на стенках пробирки? Какова роль глюкозы в этой реакции? Уравнение реакции:



На основании опытов а), б) и в) охарактеризовать свойства ионов себера.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА

10. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА СЕРЕБРА

Из нитрата серебра взаимодействием со щелочью (гидроксидом натрия) получить осадок оксида серебра, отметить цвет и характер осадка. Написать уравнение реакции.

Какой вывод можно сделать о прочности гидроксида серебра? Экспериментально доказать основной характер полученного соединения. Какую кислоту следует брать для доказательства основного характера оксида серебра? Почему?

11. ГАЛОГЕНИДЫ СЕРЕБРА

а) Получить галогениды серебра. Обратит внимание на характер и цвет полученных соединений. Написать уравнения реакций. Испытать отношение осадков к HNO_3 . Почему галогениды серебра не растворяются в HNO_3 ?

б) Получить осадки галогенидов серебра, отфильтровать и промыть водой. Испытать действие на них света (лучше прямого солнечного). Написать уравнения реакций.

12. РЕАКЦИЯ РАСТВОРА НИТРАТА СЕРЕБРА

Определить индикатором реакцию раствора нитрата серебра. Сделать вывод о силе гидроксида серебра как основания.

Упражнения и задачи

1. Чем объяснить образование в атмосферных условиях зеленого налета на поверхности изделий из меди? Какое соединение образуется на поверхности меди? Написать уравнение реакции.

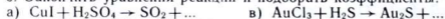
2. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций взаимодействия гидроксида меди (II) с раствором аммиака.

3. Какую реакцию на лакмус должны иметь растворы нитрата меди (II) и хлорида золота (III)? Написать уравнения реакций.

4. Для комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_2[\text{CuF}_4]$, $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ указать: а) комплексообразователь; б) координационное число комплексообразователя; в) степень окисления комплексообразователя; г) название соединений.

5. Составить формулы комплексных ионов для Cu^{2+} и Au^{2+} , в которых и координационное число равно четырем, а лигандами являются следующие нейтральные молекулы и ионы: NH_3 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2O , Cl^- , CN^- , CNS^- .

6. Закончить уравнения реакций и подобрать коэффициенты:



7. Какой объем 92%-ного раствора H_2SO_4 потребуется для получения 20 кг медного купороса при действии серной кислоты на медь?

8. Какова нормальность раствора сульфата меди (II), если при взаимодействии 20 мл его с иодидом калия выделяется 0,63 г иода?

9. Вычислить, какой объем 2 н. раствора HNO_3 потребуется для растворения 20 г $\text{Cu}(\text{OH})_2$?

10. Для определения содержания серебра в серебряной монете кусочек ее массой 0,3 г растворили в HNO_3 и осадили из полученного раствора серебро при

помощи HCl. Масса осадка после промывания и высушивания оказалась равной 0,199 г. Рассчитать, сколько процентов серебра содержала монета?

11. Вычислить нормальность раствора соляной кислоты, если в 40 мл раствора после прибавления AgNO_3 образовалось 0,574 г HCl.

XXXVII. ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов цинка, кадмия и ртути.

2. В чем заключается сходство и отличие химических свойств металлов главной и побочной подгрупп II группы периодической системы Д. И. Менделеева? Дать объяснение. Привести примеры.

3. Цинк и кадмий в электрохимическом ряду напряжений металлов расположены левее водорода. Почему при комнатной температуре они не вытесняют водород из воды?

4. Написать уравнения реакций взаимодействия цинка с кислотами-окислителями.

5. Охарактеризовать ионы Zn^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} как комплексообразователи.

6. Описать свойства гидроксидов цинка, кадмия и ртути. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Приборы и посуда. 1) Аппарат Киппа. 2) Весы с разновесом. 3) Мерные цилиндры емкостью 10 мл (3 шт.). 4) Штатив с кольцом и лапкой. 5) Горелка. 6) Фарфоровая ступка с пестиком. 7) Фарфоровый тигель. 8) Фарфоровая чашка. 9) Воронка. 10) Асбестовая сетка. 11) Штатив с пробирками. 12) Нож. 13) Пинцет. 14) Стекляная палочка. 15) Пипетка. 16) Микрокалькулятор.

Реактивы и материалы. 1) Цинк (гранулы, стружки). 2) Цинковая пыль. 3) Железо (порошок). 4) Ртуть. 5) Натрий. 6) Олово (фольга). 7) Медь (пластинка). 8) Сера (порошок). 9) Иод. 10) Сульфид железа (II) FeS . 11) Оксид ртути (II) HgO . 12) Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. 13) Сульфат ртути (II) HgSO_4 . 14) Нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. 15) Сульфид ртути (II) HgS . 16) Фильтровальная бумага. 17) Индикаторная бумага. 18) Лучинка.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO_3 (2 н., 1:1 и $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). 2) Серная кислота H_2SO_4 (2 н. и $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). 3) Соляная кислота HCl (2 н., 1:1 и $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$). 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.). 5) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 6) Аммиак водный (2 н.). 7) Хлорид аммония NH_4Cl (насыщ.). 8) Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (0,5 н.). 9) Нитрат калия KNO_3 (0,5 н.). 10) Сульфат кадмия CdSO_4 (0,5 н.). 11) Сульфат цинка ZnSO_4 (0,5 н.). 12) Хлорид цинка ZnCl_2 (0,5 н.). 13) Нитрат кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 н.). 14) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 15) Ацетат натрия CH_3COONa (2 н.). 16) Сульфат меди (II) CuSO_4 (2 н.). 17) Иодид калия KI (0,1 н.). 18) Хлорид ртути (II) HgCl_2 (0,2 н.). 19) Нитрат ртути (II) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (0,2 н.). 20) Нитрат ртути (I) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (0,2 н.). 21) Сероводородная вода. 22) Нейтральный раствор лакмуса.

ЦИНК И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИНКА С КИСЛОТАМИ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

В шесть пробирок поместить по кусочку гранулированного цинка и подействовать в отдельности разбавленными и концентрированными растворами кислот HCl, H_2SO_4 и HNO_3 . Наблюдать происходящие явления. Нагреть те пробирки, в которых на холоде не началась реакция. После растворения цинка в разбавленной HNO_3 доказать присутствие ионов аммония в полученном растворе. Написать

уравнения реакций. Составить схему перехода электронов. Подобрать коэффициенты.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИНКА СО ЩЕЛОЧАМИ

Поместить в пробирку немного цинковых стружек и прилить концентрированный раствор щелочи. Нагреть. Наблюдать выделение газа. Доказать опытным путем, что выделяющийся газ — водород. Объяснить механизм происходящих реакций. Написать уравнения.

3. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА ЦИНКА

Из имеющихся в лаборатории реактивов получить гидроксид цинка. Отметить цвет и характер осадка. Доказать опытным путем, что гидроксид цинка обладает амфотерными свойствами. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

4. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Получить в двух пробирках осадок сульфида цинка. В одной пробирке использовать в качестве осадителя сероводородную воду, во второй — сульфид аммония. Сравнить объемы образовавшихся осадков. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций.

Отстоявшийся осадок сульфида цинка, образовавшийся при действии сероводорода, отфильтровать и к фильтрату прилить раствор ацетата натрия. Объяснить наблюдаемое явление, написать уравнение реакции. На основании проделанных опытов сделать вывод о том, в какой среде можно добиться полного осаждения ионов Zn^{2+} в виде ZnS .

5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИНКА

К раствору соли цинка добавлять по каплям раствор гидроксида аммония до образования осадка, а затем до полного его растворения. Написать уравнения реакций, учитывая, что координационное число цинка в полученном комплексном соединении равно четырем.

6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ЦИНКА

а) Испытать раствором нейтрального лакмуса реакцию среды растворов сульфата цинка и хлорида цинка. Написать уравнения реакций гидролиза.

б) В горячий раствор хлорида цинка опустить кусочек цинка, предварительно очистив его поверхность наждачной бумагой. Наблюдать выделение водорода. Объяснить механизм происходящих процессов. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

15. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ РТУТИ (II)

а) В небольшом количестве воды растворить несколько кристаллов сульфата или нитрата ртути (II). Наблюдать образование осадка основной соли. Испытать реакцию среды лакмусом. Написать уравнение реакции.

б) Прodelать такой же опыт, подкислив предварительно воду разбавленным раствором HNO_3 . Сравнить полученные результаты. Объяснить наблюдаемое явление.

16. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА РТУТИ (I)

К раствору $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ прилить раствор щелочи. Что происходит? Отметить цвет образовавшегося осадка. Написать уравнение реакции и структурную формулу Hg_2O .

17. ПОЛУЧЕНИЕ КАЛОМЕЛИ

а) Из растворимой соли ртути (I) получить каломель. Написать уравнение реакции.

б) Налить в пробирку 2—3 мл раствора сулемы и добавлять туда по каплям раствор SnCl_2 . Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Упражнения и задачи

1. Как из нитрата цинка получить гидроксоцинкат калия? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.
2. Написать уравнение реакции взаимодействия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ с NH_4Cl , имея в виду, что в результате реакции получается комплексное соединение.
3. Какими реактивами нужно пользоваться и какие условия создавать, чтобы возможно полнее осадить ионы Zn^{2+} из раствора в виде ZnS ?
4. Почему растворы нитратов ртути готовят на воде, подкисленной HNO_3 ?
5. Как получить из сулемы оксид ртути (II)? Написать уравнение реакции.
6. Написать уравнение реакции гидролиза HgCl_2 .
7. Какую массу цинкового купороса $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ можно получить при взаимодействии цинка с 500 мл 20%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$)?
8. Цинковая обманка содержит 30% ZnS . Сколько теоретически можно получить цинка из 92%-ного раствора H_2SO_4 из 1 т этой руды?
9. 0,1405 г металла вытесняет из кислоты 28 мл водорода (при н. у.). Определить эквивалентную массу металла.
10. Какой объем 0,1 М раствора SnCl_2 , нужно прилить к 200 мл 0,15 М раствора сулемы, чтобы восстановить ионы ртути до металлической ртути?
11. Сколько граммов сульфида ртути содержится в 1 л его насыщенного раствора? (Произведение растворимости см. в таблице 10.)

XXXVIII. ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов хрома, молибдена, вольфрама.
2. В чем заключается отличие электронных структур и свойств элементов главной и побочной подгрупп VI группы периодической системы?
3. Как изменяется химическая природа оксидов и гидроксидов хрома в ря-

ду Cr (II), Cr (III), Cr (VI)? Дать объяснение, исходя из величин условных зарядов и радиусов ионов. Написать уравнения реакций взаимодействия гидроксида хрома (III) с кислотами и со щелочами в молекулярной и ионной форме.

4. Какая степень окисления и какие координационные числа характерны для хрома-комплексобразователя? Привести примеры комплексных соединений хрома.

5. Каковы условия существования в растворе хроматов и дихроматов? Объяснить и написать уравнения реакций перехода хроматов в дихроматы и обратно.

6. Какие свойства проявляют соединения Cr (III) и Cr (VI) в окислительно-восстановительных реакциях? В какой среде осуществляются эти процессы? Привести примеры. Написать соответствующие уравнения реакций.

Приборы и посуда. 1) Весы с разновесом. 2) Термометр. 3) Лупа. 4) Штатив с кольцом и лапкой. 5) Горелка. 6) Мерные цилиндры емкостью 10 мл, 25 мл и 100 мл. 7) Фарфоровая ступка с пестиком. 8) Фарфоровые тигли (2 шт.). 9) Фарфоровая чашка. 10) Воронка Бюхнера. 11) Воронка со стеклянным фильтром. 12) Воронка. 13) Кристаллизатор. 14) Колба Бунзена. 15) Предохранительная склянка. 16) Пипетка. 17) Стаканы емкостью 100 мл (2 шт.). 18) Штатив с пробирками. 19) Фарфоровый треугольник. 20) Асбестовая сетка. 21) Пробка с трубкой для пробирки. 22) Стеклянная палочка.

Реактивы и материалы. 1) Цинк (гранул.). 2) Оксида хрома (III) Cr_2O_3 . 3) Дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 4) Нитрат калия KNO_3 . 5) Карбонат калия K_2CO_3 . 6) Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 7) Хромовые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. 8) Бензин. 9) Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. 10) Фильтровальная бумага. 11) Лед. 12) Индикаторная бумага. 13) Стеклянная вата (или асбест). 14) Железная проволока.

Растворы. 1) Серная кислота H_2SO_4 (конц. и 2 н.). 2) Соляная кислота HCl (конц. и 2 н.). 3) Гидроксид натрия NaOH (2 н.). 4) Пероксид водорода H_2O_2 (3%-ный). 5) Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 6) Хлорид бария BaCl_2 (1 н.). 7) Иодид калия KI (0,1 н.). 8) Хромат калия K_2CrO_4 (2 н.). 9) Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (насыщ. и 1 н.). 10) Нитрат натрия NaNO_2 (1 н.). 11) Сульфит натрия Na_2SO_3 (1 н.). 12) Нитрат серебра AgNO_3 (0,1 н.). 13) Сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (0,5 н.). 14) Хлорид хрома (III) CrCl_3 (зеленый, 0,5 н.). 15) Бромная вода. 16) Нейтральный раствор лакмуса.

1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДА ХРОМА (III)

а) Насыпать в пробирку немного измельченного $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и закрепить ее наклонно в штативе. Отверстие пробирки направить в сторону от себя и от других работающих. Под пробирку положить лист бумаги. Нагреть верхний слой соли до начала реакции и затем нагревание прекратить. Объяснить происходящее явление. Написать уравнение реакции. Указать окислитель и восстановитель в этом процессе.

б) На полученный порошок оксида хрома (III) подействовать водой и разбавленной H_2SO_4 или HNO_3 . Растворяется ли оксид хрома (III) в воде и в разбавленных растворах кислот?

2. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА ХРОМА (III)

а) В пробирку с раствором соли хрома (III) прибавлять по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадка гидроксида хрома (III). Отметить цвет осадка. Написать уравнение реакции.

б) Разделить осадок на две пробирки. В одну из них добавить разбавленную кислоту, в другую — избыток щелочи. Написать

уравнения реакций. Какими свойствами обладает гидроксид хрома (III)? Продукт взаимодействия гидроксида хрома (III) со щелочью оставить для опыта 3 в). Отметить окраску полученных растворов.

3. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ХРОМА

а) К раствору соли хрома (III) добавить нейтральный раствор лакмуса. Объяснить изменение цвета лакмуса. Написать уравнение реакции.

б) К раствору соли хрома (III) добавить раствор сульфида аммония до образования осадка. Полученный осадок отфильтровать и хорошо промыть на фильтре водой. К одной половине осадка в пробирке добавить разбавленную HCl, к другой — раствор щелочи. На основании проделанных реакций сделать вывод, каков состав осадка. Написать уравнения реакций.

в) Раствор гидрохромата (III), полученный в опыте 2, прокипятить. Объяснить образование осадка гидроксида хрома (III). Написать уравнение реакции. Указать, что сильнее гидролизуется — растворимая соль хрома (III) или гидрохромат (III), Какое значение имело нагревание?

4. ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (III)

а) К раствору соли Cr (III) добавлять раствор NaOH до растворения первоначально появившегося осадка. Полученный раствор разделить на две пробирки. В одну из них добавить 2—3 мл раствора NaOH и 2—3 мл бромной воды. В другую пробирку добавить 2—3 мл раствора NaOH и 2—3 мл 3%-ного раствора H₂O₂. Проследить за изменением окраски в обеих пробирках. Записать соответствующие уравнения реакций.

б) Раствор хлорида хрома (III) подкислить HCl и разделить на две пробирки. (Можно брать и другую соль хрома, но результат опыта будет менее нагляден.) Одну оставить для контроля, в другую поместить 2—3 кусочка цинка, прилить немного бензина и закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустить в воду. Написать уравнение реакции. Указать, зачем наливается тонкий слой бензина и отводная трубка опускается в воду. Какую роль играет хлорид хрома (III) в этой реакции?

На основании проведенных опытов сделать вывод, какую роль могут играть соединения Cr (III) в окислительно-восстановительных реакциях и какова при этом роль среды.

5. ПОЛУЧЕНИЕ ХРОМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ

1 г мелко измельченного K₂Cr₂O₇ растворить в маленьком стаканчике в 10 мл воды. К раствору прилить полуторное по сравнению с рассчитанным по уравнению реакции количество концентрированной H₂SO₄. Затем поставить стаканчик в воду со льдом и

добавить по каплям при помешивании 1 мл спирта. Отметить изменение окраски. Полученный раствор слегка упарить и оставить кристаллизоваться. Выпавшие кристаллы хромкалиевых квасцов отделить от жидкости, высушить фильтровальной бумагой и рассмотреть форму кристаллов. Написать уравнение реакции. Полученные кристаллы сдать лаборанту.

6. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ХРОМА (VI) И ЕГО СВОЙСТВА

а) Налить в стакан (или пробирку) 3—5 мл насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ и приливать понемногу 5—8 мл концентрированной H_2SO_4 , охлаждая стакан холодной водой. Отметить цвет выпадающих кристаллов оксида хрома (VI). После охлаждения раствора отфильтровать полученные кристаллы на воронке со стеклянным фильтром или асбесте (стеклянной вате). Написать уравнение реакции. Объяснить, почему берется большой избыток H_2SO_4 .

б) Часть полученных кристаллов поместить в фарфоровую чашку и облить осторожно из пипетки несколькими каплями спирта. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции, учитывая, что образуется оксид хрома (III) и уксусный альдегид (определяется по запаху). Какие свойства проявляет в этой реакции оксид хрома (VI)?

в) Несколько полученных в опыте а) кристаллов оксида хрома (VI) растворить в 2—3 мл воды и добавить раствор KI. Наблюдать изменение цвета раствора. Доказать присутствие иода в растворе. Написать уравнение реакции. Сделать вывод о свойствах оксида хрома (VI).

7. УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ В РАСТВОРЕ ХРОМАТОВ И ДИХРОМАТОВ

К 3—4 мл раствора хромата калия прилить раствор H_2SO_4 . Наблюдать изменение окраски. Объяснить происходящее явление. Написать уравнение реакции.

К полученному раствору прилить раствор щелочи. Наблюдать изменение цвета раствора. Объяснить это изменение. Написать уравнение реакции. Наличием каких ионов обусловлены переходы окраски раствора? Какое равновесие устанавливается в водных растворах хроматов и дихроматов? Как влияет среда на сдвиг этого равновесия?

8. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ХРОМОВЫХ КИСЛОТ

а) В фарфоровом тигле сплавить, нагревая на газовой горелке, 2 г карбоната калия и 1 г нитрата калия. Затем внести в расплав 1 г Cr_2O_3 . Смесь хорошо перемешать железной проволокой и прокалить в течение 5—10 мин на сильном пламени горелки. По охлаждении полученный желтый плав (хромат калия) растворить в воде. Раствор подкислить H_2SO_4 для перевода K_2CrO_4 в менее раство-

римый $K_2Cr_2O_7$, упарить и оставить кристаллизоваться. Написать уравнения реакций.

б) Налить в одну пробирку раствор K_2CrO_4 , а в другую $K_2Cr_2O_7$ и прилить в обе пробирки раствор $AgNO_3$. Отметить цвет. В обоих случаях образуется осадок Ag_2CrO_4 . Объяснить это явление, принимая во внимание вывод из опыта 7 и произведение растворимости хромата и дихромата серебра (табл. 10). Написать уравнения реакций.

Проделать аналогичные опыты с хлоридом бария (и нитратом свинца). Отметить цвет осадков. Написать уравнения реакций.

9. ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (VI)

(Опыт г) проводить под тягой)

а) К 2—3 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ прибавить немного разбавленной H_2SO_4 и 2—3 мл раствора $NaNO_2$. Смесь слабо нагреть. Наблюдать изменение окраски. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б) К раствору $K_2Cr_2O_7$, подкисленному H_2SO_4 , прилить раствор Na_2SO_3 . Наблюдать изменение окраски раствора и дать объяснение. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

в) К концентрированному раствору $K_2Cr_2O_7$ добавить концентрированной HCl . Нагреть до изменения окраски раствора. Какой газ выделяется? (Нюхать осторожно!)

г) К 2—3 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ прилить раствор $(NH_4)_2S$. Доказать, что полученный осадок — гидроксид хрома (III). Написать уравнение реакции. Что является окислителем и восстановителем в данной реакции?

Упражнения и задачи

1. Для получения феррохрома восстановили смесь, состоящую из 200 кг Fe_2O_3 и 300 кг Cr_2O_3 . Сколько нужно для этого алюминия и каков теоретически процентный состав полученного сплава?

2. При сплавлении 6,08 г Cr_2O_3 с окислителем в присутствии $NaOH$ получено 12,74 г хромата натрия. Определить выход продукта в процентах.

3. Что образуется при сливании водных растворов $Cr_2(SO_4)_3$ и Na_2CO_3 ? Написать уравнение реакции.

4. Разобрать на примерах, как влияет реакция среды на окисление соединений хрома (III) и на восстановление соединений хрома (VI).

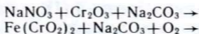
5. Что такое хромовая смесь и почему она применяется в лаборатории для мытья посуды?

6. Почему раствор $K_2Cr_2O_7$ дает кислую реакцию на лакмус?

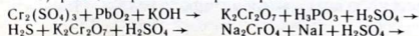
7. Какой объем 0,1 М раствора $K_2Cr_2O_7$ потребуется для окисления 10 г KI в кислой среде?

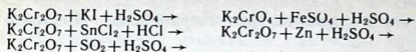
8. Допisać уравнения реакций и расставить в них коэффициенты:

а) реакции протекают при прокаливании:



б) реакции протекают в растворах:





Для расстановки коэффициентов в уравнениях реакций, протекающих в растворах, использовать метод полуреакций. По таблице 12 электродных потенциалов рассчитать, возможна ли в растворе последняя из приведенных реакций.

XXXIX. МАРГАНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронную формулу атома марганца. За счет каких орбиталей атом марганца образует химические связи?

2. Какова максимальная ковалентность марганца? Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Какие из них для него наиболее характерны? Привести примеры соединений марганца в различных степенях окисления и дать им названия.

3. Как действуют на марганец разбавленные и концентрированные растворы HCl, H₂SO₄ и HNO₃ на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций.

4. Как получают оксиды и гидроксиды марганца? Написать уравнения реакций. Отметить, какие из них выделены в свободном состоянии.

5. Указать, как с ростом степени окисления марганца изменяется химический характер его оксидов и гидроксидов. Дать объяснение.

6. Какие из соединений марганца в химических реакциях являются: а) только восстановителем; б) только окислителем и в) окислителем и восстановителем? Дать объяснение. Привести примеры уравнений реакций.

7. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляют соединения Mn (II)? Написать уравнения реакций. В какой среде наиболее устойчивы эти соединения? Привести примеры.

8. Какие вещества образуются при взаимодействии MnO₂ с концентрированными HCl и H₂SO₄ и при сплавлении его со щелочами? Какие свойства в этих реакциях проявляет MnO₂? Написать уравнения реакций.

9. Как получают соединения марганца (VI)? Написать уравнения реакций. Какова устойчивость этих соединений?

10. От каких факторов зависит состав продуктов восстановления перманганата калия, если реакция протекает в растворе? Написать уравнения реакций.

Приборы и посуда. 1) Штатив с лапкой. 2) Горелка. 3) Штатив с пробирками.

Реактивы и материалы. 1) Оксид свинца (IV) PbO₂ (или сурик Pb₃O₄). 2) Оксид марганца (IV) MnO₂ (зернистый). 3) Гидроксид калия KOH. 4) Перманганат калия KMnO₄. 5) Хлорат калия KClO₃. 6) Сульфат марганца MnSO₄·7H₂O. 7) Индикаторная бумага. 8) Лучинка.

Растворы. 1) Азотная кислота HNO₃ (ρ=1,4 г/см³). 2) Серная кислота H₂SO₄ (ρ=1,84 г/см³ и 2 н.). 3) Сернистая кислота H₂SO₃. 4) Уксусная кислота CH₃COOH (2 н.). 5) Щавелевая кислота H₂C₂O₄ (1 н.). 6) Гидроксид натрия NaOH (40%-ный и 2 н.). 7) Сульфид аммония (NH₄)₂S. 8) Сульфат железа (II) FeSO₄ (0,5 н.). 9) Бромид калия KBr (0,5 н.). 10) Перманганат калия KMnO₄ (0,1 н.). 11) Сульфат марганца (II) MnSO₄ (0,5 н.). 12) Сульфит натрия Na₂SO₃ (1 н.). 13) Хлорная вода. 14) Бромная вода.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА МАРГАНЦА (III) И ЕГО СВОЙСТВА

а) Получить гидроксид марганца (II) из соли Mn (II). Отметить его цвет. Написать уравнение реакции.

б) Часть жидкости с осадком отлить в другую пробирку и оставить стоять на воздухе. Объяснить изменение цвета осадка. Написать уравнение реакции.

в) Испытать отношение полученного в начале опыта осадка к разбавленной кислоте и избытку раствора щелочи. Что происходит? Какой вывод можно сделать о свойствах гидроксида марганца (II)? Написать уравнение реакции.

г) К небольшому количеству осадка гидроксида Mn (II) прилить бромной воды. Что образуется? Какие свойства проявляет гидроксид Mn (II) в этой реакции? Написать уравнение реакции.

2. СВОЙСТВА СОЛЕЙ МАРГАНЦА (III)

а) К раствору соли Mn (II) прибавить раствор сульфида аммония. Что выпадает в осадок? Каков его цвет? Что происходит с осадком при стоянии на воздухе? Объяснить его изменение. Написать уравнения реакций.

б) Насыпать в пробирку немного оксида свинца (IV) или сурика Pb_3O_4 , прибавить 2—3 мл концентрированной HNO_3 и 1—2 капли раствора сульфата марганца (II). Смесь нагреть до кипения. После отстаивания отметить цвет раствора. Написать уравнение реакции. Эта реакция используется в аналитической химии для качественного определения соединений марганца.

Какие свойства в опытах а) и б) проявляют соли Mn (II)?

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА МАРГАНЦА (IV) С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

К нескольким крупинкам зерненого MnO_2 прилить немного концентрированной H_2SO_4 . Осторожно нагревать пробирку со смесью до интенсивного выделения газа. Доказать, какой выделяется газ. Написать уравнение реакции. Какие свойства в этой реакции проявляет MnO_2 ?

4. ПОЛУЧЕНИЕ МАНГАНАТА КАЛИЯ

Сплавить в пробирке немного бертолетовой соли с кусочком гидроксида калия и несколькими крупинками оксида марганца (IV) или сульфата марганца (II). Каков цвет полученного сплава? По охлаждению растворить сплав в небольшом объеме воды. Какой ион придает раствору окраску? Написать уравнение реакции. Какие свойства в этой реакции проявляет MnO_2 (или $MnSO_4$)? Какова роль едкого кали? Раствор сохранить для опытов.

5. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА (VI)

а) Образование и распад марганцовистой кислоты. К небольшому объему раствора манганата калия, полученного в опыте 4, прилить разбавленную уксусную кислоту. Наблюдать изменение цвета раствора и образование осадка. Объяснить происходящее явление. Написать уравнения реакций.

б) Восстановительные и окислительные свойства манганата калия. К части полученного в опыте 4 зеленого раствора добавлять понемногу хлорной воды до изменения его цвета. Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнение реакции.

К раствору манганата калия, полученному в опыте 4, добавить раствор Na_2SO_3 и нагреть. Что происходит? Написать уравнение реакции.

К небольшому объему раствора манганата калия прилить раствор сернистой кислоты до кислой реакции (проба индикаторной бумажкой). Что происходит? Написать уравнение реакции.

Какие свойства в опыте б) проявляет манганат калия? Как влияет реакция среды на процесс восстановления манганата калия?

6. СВОЙСТВА ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

а) Разложение перманганата калия при нагревании. Нагреть в пробирке несколько кристаллов перманганата калия. Доказать, какой выделяется газ. Продолжать нагревание до прекращения его выделения. После охлаждения растворить содержимое пробирки в небольшом объеме воды. Какой цвет имеют полученный раствор и осадок? Написать уравнение реакции.

б) Окислительные свойства перманганата калия. В три пробирки налить по 1—2 мл раствора перманганата калия и немного разбавленной H_2SO_4 . В первую пробирку добавить раствор Na_2SO_3 , во вторую — раствор FeSO_4 , в третью — раствор щавелевой кислоты (третью пробирку нагреть). Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

К 1—2 мл раствора KMnO_4 добавить воду и затем раствор сульфита натрия. Что происходит? Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Налить в пробирку немного раствора KMnO_4 , добавить к нему концентрированный раствор щелочи, затем раствор сульфита натрия и взболтать. Отметить, как изменился цвет раствора. Через некоторое время наблюдать образование осадка. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

К раствору сульфата марганца (II) в пробирке добавлять по каплям раствор перманганата калия. Что происходит? Испытать реакцию раствора индикатором. Написать уравнение реакции.

Объяснить явления, наблюдаемые в опытах. Как влияет реакция среды на восстановление перманганата калия?

в) Влияние кислотности среды на скорость окисления. Налить в две пробирки по 2—3 мл раствора KBr и добавлять поровну в первую пробирку разбавленной H_2SO_4 , во вторую — разбавленной CH_3COOH . Добавить в каждую пробирку по 10—15 капель раствора KMnO_4 . Отметить, одновременно ли наблюдается исчезновение окраски в обеих пробирках. Как влияет

кислотность среды на скорость окисления перманганатом калия? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Упражнения и задачи

1. Написать графическую формулу Mn_3O_4 и указать, к какому классу соединений относится это вещество.

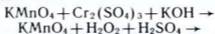
2. Объяснить, почему гидроксид марганца (II) растворяется в присутствии хлорида аммония, принимая во внимание, что $Mn(OH)_2$ немного растворим в воде, а NH_4OH малодиссоциирован.

3. Какие соединения марганца можно применить для получения хлора из хлоридов? Написать уравнения реакций.

4. Составить уравнения реакций, дописав формулы восстановителя или окислителя и, если нужно, вещества для создания реакции среды: $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$; $MnO_4^{2-} \rightarrow Mn^{4+}$; $Mn^{2+} \rightarrow MnO_4^{2-}$; $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$; $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$.

5. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения реакций взаимодействия $KMnO_4$ и $NaNO_2$ в кислой, нейтральной и щелочной среде.

6. Дописать уравнения реакций и подобрать коэффициенты:



7. Как из пиролюзита получить $KMnO_4$? Написать уравнения реакций.

8. Какая масса $KMnO_4$ потребуется при взаимодействии с концентрированной HCl для получения 10 л хлора при 18 °C и давлении 100 кПа?

9. Какой объем SO_2 при 17 °C и давлении 101 кПа нужно пропустить через 250 мл 0,1 М раствора $KMnO_4$, чтобы последний обесцветился?

10. Образец железной проволоки массой 0,21 г растворен в H_2SO_4 без доступа воздуха. На окисление полученного сульфата железа (II) израсходовано 33,6 мл 0,1103 н. раствора $KMnO_4$. Определить процентное содержание железа в проволоке.

XI. ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Контрольные вопросы

1. Написать электронные формулы атомов железа, кобальта и никеля.

2. Какие степени окисления известны для железа, кобальта и никеля? Какие из них наиболее характерны для каждого из этих элементов?

3. Как в лабораторных условиях получают железо? Какие для этого применяют восстановители? Написать уравнения реакций.

4. Объяснить, в каком случае будет быстрее разрушаться железный образец: а) он не соприкасается с медной пластинкой; б) находится с ней в контакте. Написать уравнения реакций. Дать схему коррозии железа в контакте с медью, учитывая положение Fe, H₂ и Cu в электрохимическом ряду напряжений металлов.

5. Как относятся железо, кобальт и никель к разбавленным и концентрированным растворам HCl , H_2SO_4 , HNO_3 на холоде и при нагревании? Написать уравнения реакций.

6. Как можно получить оксиды и гидроксиды Fe (II), Co (II) и Ni (II)? Написать уравнения реакций. Сравнить отношение гидроксидов этих металлов к кислороду воздуха. Написать уравнения реакций.

7. Как получают оксиды и гидроксиды Fe (III), Co (III) и Ni (III)? Написать уравнения реакций. Сравнить химические свойства гидроксидов этих металлов. Написать уравнения реакций.

8. Охарактеризовать свойства солей железа, кобальта и никеля (цвет, растворимость в воде, гидролиз, отношение к кислороду воздуха).

9. Какие свойства проявляют соединения Fe (II), Fe (III) и Fe (VI) в окислительно-восстановительных реакциях? Как от солей Fe (III) перейти к соединениям Fe (II) и Fe (VI)? Написать уравнения реакций.

10. Охарактеризовать железо, кобальт и никель как комплексообразова-

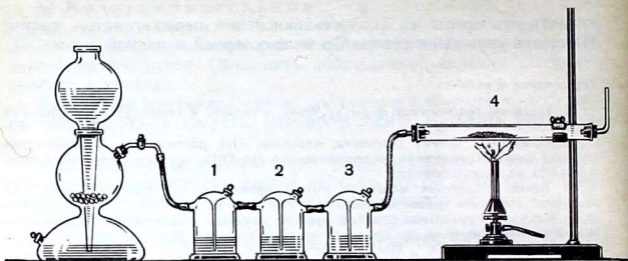


Рис. 116. Получение восстановленного железа:

1,2,3 — промывные склянки Тищенко; 4 — тугоплавкая стеклянная трубка.

тели (указать координационное число, лиганды, устойчивость). Написать уравнения реакций образования наиболее устойчивых комплексных соединений для каждого металла.

Приборы и посуда. 1) Прибор по рисунку 116: аппарат Киппа, промывные склянки (3 шт.), штатив с лапкой, тугоплавкая трубка, пробки с трубками (2 шт.), резиновые трубки (4 шт.). 2) Магнит. 3) Аппарат Киппа, заряженный на CO_2 . 4) Штатив с кольцом и лапкой. 5) Горелка. 6) Фарфоровый тигель с крышкой. 7) Воронка. 8) Стакан емкостью 200 мл. 9) Штатив с пробирками. 10) Широкая пробирка. 11) Фарфоровый треугольник. 12) Толстая стеклянная палочка. 13) Банка с притертой пробкой.

Реактивы и материалы. 1) Железо (опилки, проволока или гвоздь, пластинки). 2) Олово. 3) Цинк (гранул.). 4) Стальные перья (2 шт.) или скрепки (2 шт.). 5) Бром. 6) Оксид железа (III) Fe_2O_3 . 7) Гидроксид калия KOH. 8) Сульфат железа (II) FeSO_4 . 9) Хлорид железа (III) FeCl_3 . 10) Нитрат кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 11) Мрамор. 12) Фильтровальная бумага. 13) Индикаторная бумага. 14) Лучинка.

Растворы: 1) Азотная кислота HNO_3 (дымящая, $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 2) Серная кислота H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.). 3) Соляная кислота HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$, 1:1, 2 н., 5%-ный). 4) Уксусная кислота CH_3COOH (2 н.). 5) Гидроксид натрия NaOH (40%-ный и 2 н.). 6) Аммиак водный (2 н.). 7) Сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. 8) Хлорид аммония NH_4Cl (2 н.). 9) Сульфат железа (II) FeSO_4 (0,5 н., свежеприготовленный). 10) Хлорид железа (III) FeCl_3 (0,5 н.). 11) Хлорид бария BaCl_2 (1 н.). 12) Нитрит калия KNO_2 (2 н.). 13) Гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 н.). 14) Гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5 н.). 15) Иодид калия KI (0,1 н.). 16) Перманганат калия KMnO_4 (0,1 н.). 17) Роданид калия KSCN (0,5 н.). 18) Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,5 н.). 19) Хлорид кобальта (II) CoCl_2 (0,5 н.). 20) Сульфат меди (II) CuSO_4 (0,5 н.). 21) Карбонат натрия Na_2CO_3 (2 н.). 22) Сульфат никеля (II) NiSO_4 (0,5 н.). 23) Ацетат свинца (II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (0,5 н.). 24) Бромная вода. 25) Сероводородная вода. 26) Раствор для окисливания, содержащий в 1 л воды 600 г гидроксида натрия и 60 г нитрита натрия.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ЖЕЛЕЗА

Собрать прибор по рисунку 116. Зарядить аппарат Киппа для получения водорода и проверить выделяющийся водород на чистоту. В промывные склянки налить: в 1 — раствор соли свинца, в 2 — подкисленный раствор KMnO_4 и в 3 — концентрированную H_2SO_4 . Для какой цели налиты эти растворы в промывные склянки?

В тугоплавкую стеклянную трубку 4 положить тонким слоем немного Fe_2O_3 и закрепить ее слегка наклонно в штативе. Проверить прибор на герметичность. Пропускать водород и через 1—2 мин проверить его на чистоту у выходной трубки прибора (см. работу XIX, опыт 1). Убедившись в чистоте водорода, нагревать то место трубки, где лежит Fe_2O_3 . Нагревать трубку нужно до темно-красного каления ($500\text{--}600^\circ\text{C}$), так как при более низкой температуре получается пиррофорное железо, легко окисляющееся на воздухе. Когда весь оксид железа (III) восстановится (как убедиться в этом?), нагревание прекратить и охладить трубку в токе водорода.

После охлаждения трубки часть полученного железа насыпать на лист бумаги и испытать отношение его, а также Fe_2O_3 к магниту. Оставшееся восстановленное железо поместить в банку с хорошо притертой пробкой. Написать уравнение реакции.

2. КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА ПРИ КОНТАКТЕ ЕГО С ЦИНКОМ И ОЛОВОМ

В место расщепления стального пера или в скрепку для бумаги вставить тоненький кусочек металлического цинка, а в другое перо (или скрепку) — такой же кусочек олова. В две пробирки налить воды и добавить по 2—3 капли разбавленной H_2SO_4 и раствора красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — вещества, которое является реактивом на ионы Fe^{2+} , образуя с ним соединение синего цвета. Оба пера (или скрепки) опустить в приготовленные растворы. Какую окраску приобретает жидкость, в которую опущено перо с оловом, через несколько минут? Какие ионы появились в растворе? На что это указывает?

В другой пробирке окрашивание можно наблюдать только после растворения всего цинка. Разобрать все протекающие реакции, принимая во внимание величины стандартных электродных потенциалов Fe, Zn и Sn (табл. 12). Записать схемы коррозии оцинкованного и луженого железа.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА С КИСЛОТАМИ

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

К небольшому количеству железных опилок в отдельных пробирках добавить разбавленные и концентрированные растворы HCl , H_2SO_4 , HNO_3 . Те пробирки, в которых реакция на холоде не идет, нагреть. Наблюдать происходящие явления. Объяснить, почему в некоторых опытах реакция идет лишь при нагревании. Написать уравнения реакций.

4. ПАССИРОВАНИЕ И ОКСИДИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) В широкую пробирку налить дымящую HNO_3 и внести в нее хорошо очищенную железную проволоку (или гвоздь). Через

1—2 мин осторожно, не касаясь стенок пробирки, вынуть железо из кислоты, промыть его в стакане с водой и внести на несколько секунд в раствор медного купороса. Выделяется ли на нем медь?

Затем сильно ударить толстой стеклянной палочкой по проволоке (или гвоздю) и снова погрузить металл в раствор медного купороса. Что наблюдаете?

Объяснить, почему после обработки концентрированной HNO_3 на железе не выделяется медь. Какое значение имеет удар палочкой по железу?

б) Два железных образца очистить тонкой наждачной бумагой. Один из них оставить для контроля, а ко второму прикрепить проволоку и опустить на 1—2 мин в 5%-ный раствор HCl , затем промыть его водой под краном и осушить фильтровальной бумагой. В стаканчике нагреть до кипения раствор, содержащий в 100 мл воды 60 г NaOH и 6 г NaNO_2 , опустить в него протравленный образец. Через 20—30 мин вынуть его из раствора, промыть водой и осушить фильтровальной бумагой. Объяснить, почему поверхность образца изменила свою окраску.

На поверхность испытуемого и контрольного образца нанести по капле раствор сульфата меди. Наблюдать, через какое время на поверхности образцов под каплей произойдет выделение меди. Дать объяснение.

5. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (II) И ЕГО СВОЙСТВА

а) Приготовить раствор сульфата железа (II) из опилок железа, взятых в избытке, и разбавленного раствора H_2SO_4 . 3—4 мл полученного раствора отлить в пробирку и прилить к нему раствор NaOH . Наблюдать образование осадка гидроксида железа (II) белого цвета. Написать уравнение реакции. Объяснить, почему на воздухе осадок меняет цвет (как?). Написать уравнения реакций.

б) Испытать отношение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ к разбавленному раствору HCl и избытку раствора едкой щелочи. Написать уравнение реакции. Какими свойствами обладает гидроксид железа (II)?

6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (II)

Раствор соли железа (II) испытать индикатором. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции гидролиза.

7. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (II)

а) Образование карбоната и гидрокарбоната железа (II). Немного дистиллированной воды, подкисленной одной каплей разбавленной H_2SO_4 , кипятить в пробирке в течение 1—2 мин. Затем бросить в нее несколько крупинок соли железа (II) (не взбалтывать!) и снова прокипятить. Полученный раствор охладить под краном водой и прилить к нему около 1 мл раствора со-

ды. Образуется белый осадок. Объяснить, почему на воздухе постепенно изменяется его цвет. Написать уравнения реакций.

Через жидкость с осадком пропустить ток CO_2 из аппарата Киппа. Что происходит? Затем содержимое пробирки нагреть до кипения. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций.

Опыт проходит удачно только в том случае, если все операции проводить быстро и соединения железа (II) не успеют окислиться.

б) Получение сульфида железа (II). К раствору сульфата железа (II) прилить раствор сульфида аммония. Что происходит? Написать уравнение реакции. Прилить к содержимому пробирки разбавленный раствор HCl . Что наблюдаете? Как действует сероводород на раствор сульфата железа (II)? Объяснить различие в действии сульфида аммония и сероводорода на раствор сульфата железа (II), используя таблицы 9 и 10.

8. РЕАКЦИЯ НА ИОН Fe^{2+}

К раствору сульфата железа (II) прилить раствор гексацианоферрата (III) калия — красной кровяной соли. Что наблюдаете? Полученное вещество носит название турбулевого сини $\text{KFe}^{+2}[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$. Написать уравнение реакции.

9. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)

а) Получить гидроксид железа (III). Отметить его вид и цвет. Испытать отношение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ к разбавленным растворам кислот. Написать уравнения реакций.

Свежеосажденный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ растворяется частично в горячих концентрированных растворах щелочей. Написать уравнение реакции.

б) Снова получить осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, отфильтровать его и промыть на фильтре водой. Затем перенести в фарфоровый тигель и прокалить. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Какими свойствами обладает гидроксид железа (III)?

10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (III)

а) Растворить в воде немного хлорида железа (III). Определить реакцию раствора. Написать уравнение реакции гидролиза.

б) В две пробирки налить по 2—3 мл раствора хлорида железа (III). В одну из них добавить несколько капель концентрированной HCl . Отметить изменение цвета раствора. Раствор хлорида железа (III) во второй пробирке разбавить водой и нагреть до кипения. Как изменился цвет раствора? Объяснить результаты этих опытов.

в) К раствору хлорида железа (III) прилить раствор соды. Что происходит? Написать уравнение реакции. Как можно доказать, что полученный осадок не является солью угольной кислоты? Указать, какие соли — Fe (II) или Fe (III) — сильнее подвергаются гидролизу, и объяснить почему.

11. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА ЖЕЛЕЗА (III)

К раствору хлорида железа (III) прилить раствор сульфида аммония. Что происходит? Написать уравнение реакции.

12. РЕАКЦИЯ НА ИОН Fe^{3+}

а) К раствору хлорида железа (III) прилить раствор гексацианоферрата (II) калия — желтой кровяной соли. Что происходит? Полученное вещество называют берлинской лазурью. Его формула $K_4Fe^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]_3$. Написать уравнение реакции.

б) К раствору хлорида железа (III) прилить раствор роданида калия. Отметить цвет полученного раствора роданида железа (III). Написать уравнение реакции.

13. ОКИСЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III)

Налить в три пробирки по 2—3 мл раствора сульфата железа (II), в каждую из них прилить разбавленный раствор H_2SO_4 , затем добавить в первую пробирку немного концентрированной HNO_3 и нагреть до кипения, во вторую — бромную воду и в третью — раствор $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$. Что наблюдаете? Написать уравнения реакций. Какое свойство в этих реакциях проявляет $FeSO_4$? Доказать, что в результате всех трех опытов ион Fe^{2+} окислился в ион Fe^{3+} .

14. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III)

а) К раствору $FeCl_3$ прилить сероводородную воду. Что наблюдаете? Написать уравнение реакции. Доказать присутствие в растворе ионов Fe^{2+} .

б) К раствору $FeCl_3$ прилить раствор KI . Объяснить изменение цвета раствора. Написать уравнение реакции.

Какую роль играет $FeCl_3$ в этих реакциях?

15. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРАТОВ И ИХ СВОЙСТВА

(Опыт а) проводить в вытяжном шкафу)

а) Поместить в пробирку немного измельченного гидроксида калия (не содержащего карбоната), добавить к нему 3—5 капель раствора $FeCl_3$ и 2—3 капли брома и нагреть. Отметить цвет образовавшегося феррата калия.

Написать уравнение реакции. К полученной смеси прилить воду и разделить раствор на две пробирки.

б) К раствору феррата калия прибавить раствор $BaCl_2$. Что происходит? Отметить цвет образовавшегося вещества. Написать уравнение реакции.

в) К раствору феррата калия добавить 2 н. раствор H_2SO_4 .

Что происходит? Какой выделяется газ и какое соединение железа находится в растворе? Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции.

16. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА КОБАЛЬТА (II) И ЕГО СВОЙСТВА

а) К раствору CoCl_2 прилить раствор NaOH . Отметить цвет образовавшейся основной соли кобальта. Раствор с осадком нагреть. Как изменился цвет и состав осадка? Написать уравнения реакций. Что происходит с осадком гидроксида кобальта (II) при стоянии на воздухе? Написать уравнение реакции.

б) Испытать, растворяется ли гидроксид кобальта (II) в разбавленных растворах кислот и в избытке концентрированного раствора щелочи. Написать уравнения реакций. Какими свойствами обладает гидроксид кобальта (II)?

17. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА КОБАЛЬТА (III) И ЕГО СВОЙСТВА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) Несколько кристаллов нитрата кобальта (II) нагреть осторожно на крышке от тигля до прекращения выделения газов (каких?). Что остается на крышке? Написать уравнение реакции.

б) Небольшую порцию полученного оксида кобальта (III) положить в пробирку, добавить немного концентрированной HCl и нагреть. Какой выделяется газ? Отметить его цвет и запах (*осторожно!*). Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет оксид кобальта (III) в этой реакции?

18. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА КОБАЛЬТА (III) И ЕГО СВОЙСТВА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) К 1—2 мл раствора хлорида кобальта (II) добавить 4—5 мл бромной воды, а затем раствор гидроксида натрия. Что получается? Написать уравнение реакции.

б) С полученного осадка по возможности полно слить жидкость, затем к осадку прилить концентрированную HCl и нагреть. Какой выделяется газ? Написать уравнение реакции. Какие свойства проявляет в этой реакции гидроксид кобальта (III)? К полученному раствору прилить немного воды. Объяснить изменение цвета раствора.

19. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА

а) Получение аммиакатов кобальта. К раствору хлорида кобальта (II) прилить раствор NH_4Cl и раствор аммиака в избытке. Отметить цвет раствора образовавшегося аммиаката кобальта (II). Написать уравнение реакции. Объяснить,

почему при стоянии на воздухе раствор постепенно изменяет свой цвет. Написать уравнение реакции.

б) Получение гексанитритокобальтата (III) калия. К раствору CoCl_2 прибавить избыток KNO_2 , затем немного CH_3COOH и нагреть. Наблюдать выделение газа (какого?) и выпадение осадка. Отметить его цвет. Написать уравнение реакции. Какие свойства в реакции проявляет KNO_2 ?

20. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II) И ЕГО СВОЙСТВА

Получить гидроксид никеля (II). Отметить его характер и цвет. Написать уравнение реакции. Испытать отношение осадка к разбавленным кислотам и к избытку щелочи. Написать уравнение реакции. Какими свойствами обладает гидроксид никеля (II)?

21. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (III) И ЕГО СВОЙСТВА

(Работу проводить в вытяжном шкафу)

а) К 1—2 мл раствора NiCl_2 прилить 4—5 мл бромной воды, а затем раствор NaOH . Что получается? Написать уравнение реакции.

б) С полученного осадка по возможности полно слить жидкость, затем добавить к нему концентрированной HCl и нагреть. Какой выделяется газ? Отметить его цвет, запах (*осторожно!*). Написать уравнение реакции. Какие свойства в этой реакции проявляет гидроксид никеля (III).

22. ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКАТА НИКЕЛЯ (III)

К раствору сульфата никеля (II) прилить раствор аммиака до растворения образующегося вначале гидросульфата никеля (II) (цвет?). Отметить цвет полученного раствора аммиаката никеля (II). Написать уравнения реакций.

Упражнения и задачи

1. Написать графическую формулу Fe_3O_4 . Солью какой кислоты можно считать это соединение?

2. Как влияет реакция среды на окисление соединений двухвалентного железа в растворе? Показать на примерах.

3. На какие ионы диссоциируют в водном растворе железоаммонийные квасцы? Как доказать это на опыте?

4. Написать уравнения реакций образования феррата калия при сплавлении Fe_2O_3 , KNO_3 и KOH .

5. Написать уравнение реакции окисления аммиака ферратом калия, имея в виду, что аммиак окисляется до свободного азота.

6. Показать на примере, что аммиачные комплексные соединения Co (III) более устойчивы, чем аналогичные соединения Co (II).

7. Написать уравнения реакций взаимодействия Ni_2O_3 с концентрированными HCl и H_2SO_4 .

8. Дать схемы строения комплексных солей $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.

8. Дать схемы строения комплексных солей $K_3[Co(NO_2)_6]$ и $[Ni(NH_3)_6]SO_4$.
9. Какую массу железа можно получить из 1 т красного железняка, содержащего 55% железа? Производственные потери составляют 5%.
10. Рассчитать теоретически возможную массу чугуна, содержащего 3% углерода и 3% других элементов, которую можно получить из 1 т железной руды, содержащей 80% железа?
11. Какой объем воздуха при $t = 18^\circ C$ и $p = 100$ кПа потребуется для окисления 4,6 г гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III)?
12. Вещества, оставшиеся после прокаливания смеси алюминия с Fe_3O_4 без доступа воздуха, растворили в щелочи. Выделилось 6,72 л газа. При растворении такой же массы этих веществ в HCl выделилось 26,88 л газа. Определить количественный состав исходной смеси Al и Fe_3O_4 .
13. Сколько железа по массе должно вступить в реакцию с разбавленным раствором H_2SO_4 , чтобы выделившегося водорода хватило на восстановление CuO; полученного термическим разложением 94 г $Cu(NO_3)_2$?
14. Для восстановления Fe_2O_3 до металлического железа потребовалось 6,72 л CO. Образовавшийся в результате реакции газ поглотили раствором, содержащим 22,2 г $Ca(OH)_2$. Определить состав и массу образовавшейся соли, а также исходную массу Fe_2O_3 .
15. Вычислить ΔH_{298}^0 Fe_3O_4 , исходя из реакции:
 $8Al + 3Fe_3O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe; \quad \Delta H = -3352,7$ кДж

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

Температура, °C	Давление, кПа	Температура, °C	Давление, кПа	Температура, °C	Давление, кПа
14	1,598	19	2,189	24	2,902
15	1,705	20	2,339	25	3,170
16	1,817	21	2,486	26	3,362
17	1,935	22	2,643	27	3,561
18	2,061	23	2,841	28	3,779

Таблица 2

Растворимость воздуха в воде (объемов в 100 объемах воды) при различных температурах

Температура, °C	Растворимость	Температура, °C	Растворимость
10	2,28	15	2,06
11	2,23	16	2,01
12	2,18	17	1,98
13	2,14	18	1,93
14	2,09	19	1,90

Растворимость солей и оснований в воде

Анионы	Катионы																
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	
Cl ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Br ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
I ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
NO ₃ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
S ²⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
SO ₄ ²⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
CO ₃ ²⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
PO ₃ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
OH ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р

Обозначения: р — растворимое вещество; м — малорастворимое вещество; н — практически нерастворимое; черга означает, что вещество не существует или разлагается водой.

Таблица 4

Растворимость в воде солей и оснований (при 18 °С)

Анионы	Катионы										
	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Si ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺		
F ⁻	4,44	92,56	195,4	0,0076	0,0016	0,012	0,16	0,005	0,07		
Cl ⁻	35,86	32,95	0,0,16	55,80	73,19	51,09	37,24	203,9	1,49		
Br ⁻	88,76	65,86	0,0,1	103,1	143,3	96,52	103,6	478,2	0,598		
I ⁻	177,9	137,5	0,0,35	148,2	200	169,2	201,4	419,0	0,08		
NO ₃ ⁻	83,97	30,34	213,4	74,3	121,8	66,27	8,74	117,8	51,66		
ClO ₃ ⁻	97,16	6,6	12,25	126,4	179,3	174,9	35,42	183,9	150,6		
SO ₄ ²⁻	16,83	11,11	0,55	35,43	0,20	0,011	0,0,23	53,12	0,0041		
CO ₃ ²⁻	16,39	108,0	0,003	0,01	0,0013	0,0011	0,0023	0,004	0,0,1		
CrO ₄ ²⁻	61,21	63,1	0,0025	73,0	0,4	0,12	0,0,38	—	0,0,2		
C ₂ O ₄ ²⁻	3,34	30,27	0,0035	0,03	0,0,56	0,0046	0,0086	0,0,6	0,0,15		
OH ⁻	116,4	142,9	0,01	0,001	0,17	0,77	3,7	0,0,5	0,01		

Примечание. Числа показывают, сколько граммов безводного вещества растворяется в 100 г воды. При малой растворимости числа написаны в сокращенном виде, например: 0,0,1 = 0,0001.

Таблица 5

Растворимость солей (1 г на 100 г воды) при различных температурах

Температура, °С	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O ¹	KNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	(NH ₄) ₂ SO ₄	Ca(CH ₃ COO) ₂	CuSO ₄ ·5H ₂ O	CuSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄
0	35,5	72,7	4,5	13,1	4,68	70,1	37,4	14,3	11,5
10	35,7	79,9	9,6 ²	21,2	7,75	72,7	36,0	17,2	15,1
20	35,9	87,6	19,2	31,6	12,48	75,4	34,7	20,5	19,4
25	36,0	91,6	27,9	37,9	15,0	76,9	34,2	22,3	22,3
30	36,1	96,1	40,8	46,0	18,2	78,1	33,8	24,4	24,4
32,28	—	—	49,8 ²	—	—	—	—	—	—
40	36,4	104,9	48,4	63,9	25,9	81,2	33,2	28,7	30,5
50	36,8	114,1	46,6	85,5	—	84,3	—	33,7	37,6
60	37,2	124,7	45,3	110,1	45,56	87	32,7	39,5	46,3
70	37,5	—	44,1	137,5	—	90,6	—	—	56,8
80	38,1	149	43,3	168,8	73,01	94,1	—	55,5	69,7
85	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	38,7	—	42,7	204,9	—	97,8	—	76,7 ³	86,0
100	39,4	176	42,3	243,6	100,0	102	29,7	77,0	107,1

¹ В пересчете на безводную соль.² Твердая фаза.³ При температуре 96 °С.

250,0
- 35,7

43

Таблица 6

W (%) и плотность раствора кислот и щелочей (при 15 °С)

W (%)	Плотность раствора, г/см ³						
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	CH ₃ COOH	KOH	NaOH	NH ₃
4	1,027	1,022	1,019	1,0052	1,033	1,046	0,983
8	1,055	1,044	1,039	1,0113	1,065	1,092	0,967
12	1,083	1,068	1,059	1,0171	1,100	1,137	0,953
16	1,112	1,093	1,079	1,0228	1,137	1,181	0,939
20	1,143	1,119	1,100	1,0284	1,176	1,225	0,926
24	1,174	1,145	1,121	1,0337	1,217	1,268	0,913
28	1,205	1,171	1,142	1,0388	1,263	1,310	0,903
32	1,238	1,198	1,163	1,0436	1,310	1,352	0,893
36	1,273	1,225	1,183	1,0481	1,358	1,395	0,884
40	1,307	1,251		1,0523	1,411	1,437	
44	1,342	1,277		1,0562	1,460	1,478	
48	1,380	1,303		1,0598	1,511	1,519	
52	1,419	1,328		1,0631	1,564	1,560	
56	1,460	1,351		1,0660	1,616	1,601	
60	1,503	1,373		1,0685		1,643	
64	1,547	1,394		1,0707			
68	1,594	1,412		1,0725			
72	1,640	1,429		1,0740			
76	1,687	1,445		1,0747			
80	1,732	1,460		1,0748			
84	1,776	1,474		1,0742			
88	1,808	1,486		1,0726			
92	1,830	1,496		1,0696			
96	1,840	1,504		1,0644			
100	1,838	1,522		1,0553			

В таблицах 6, 7 приведена относительная плотность d_4^t , т. е. плотность раствора при t °С, относящаяся к плотности воды при 4 °С.

Таблица 7

W (%) и плотность растворов солей (при 20 °С)

W (%)	Плотность растворов солей, г/см ³			Процентная концентрация	Плотность растворов солей, г/см ³		
	NaCl	Na ₂ CO ₃	BaCl ₂		NaCl	Na ₂ CO ₃	BaCl ₂
1	1,005	1,009	—	12	1,086	1,124	1,113
2	1,013	1,019	1,016	14	1,101	1,146	1,134
4	1,027	1,040	1,034	16	1,116		1,156
6	1,041	1,061	1,053	18	1,132		1,179
8	1,056	1,082	1,072	20	1,148		1,203
10	1,071	1,103	1,092	22	1,164		1,228

Степень диссоциации электролитов¹ (при 18 °С)

Название электролита	Формула	Степень диссоциации, %	
		1 н.	0,1 н.
1. Кислоты			
Азотная	HNO ₃	82	92
Соляная	HCl	78	92
Бромистоводородная	HBr	—	92
Иодистоводородная	HI	—	92
Фтористоводородная	HF	—	8,5
Серная	H ₂ SO ₄	51	58
Сероводородная	H ₂ S	—	0,07
Сернистая	H ₂ SO ₃	—	34
Угльная	H ₂ CO ₃	—	0,17
Фосфорная	H ₃ PO ₄	—	27
Борная (орто)	H ₃ BO ₃	—	0,01
Уксусная	CH ₃ COOH	0,4	1,3
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄	—	31
2. Основания			
Гидроксид калия	KOH	77	91
Гидроксид натрия	NaOH	78	91
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	0,4	1,3
Гидроксид бария	Ba(OH) ₂	—	80
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	—	78
3. Соли			
Хлорид натрия	NaCl	67	84
Хлорид калия	KCl	75	86
Нитрат калия	KNO ₃	64	83
Сульфат калия	K ₂ SO ₄	53	71
Сульфат меди	CuSO ₄	—	40
Ацетат натрия	CH ₃ COONa	53	79
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	45	69
Хлорид аммония	NH ₄ Cl	74	85
Ацетат калия	CH ₃ COOK	64	—
Нитрат серебра	AgNO ₃	58	81
Гидрокарбонат натрия	NaHCO ₃	52	—

¹ Для сильных электролитов приведены их кажущиеся степени диссоциации. Числа для многоосновных кислот относятся к первой ступени диссоциации.

Константы диссоциации слабых электролитов (при 25 °С)

Название электролита	Формула	Выражение для константы диссоциации	K
Азотистая кислота	HNO_2	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Борная кислота (орто)	H_3BO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}$	$7,1 \cdot 10^{-10}$
		$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HBO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$
Борная кислота (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HB}_4\text{O}_7^-]}{[\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7]}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота	HCOOH	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
		$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота	H_2S	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$	$1 \cdot 10^{-7}$
		$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
Синильная кислота	HCN	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$	$5 \cdot 10^{-10}$
Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
		$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная кислота (орто)	H_3PO_4	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
		$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
		$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
Щавелевая кислота	$(\text{COOH})_2$	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
		$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
Вода	H_2O	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$	$1,86 \cdot 10^{-16}$

Произведение растворимости труднорастворимых веществ (при комнатной температуре)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
AgSCN	$1 \cdot 10^{-12}$	MgS	$2,0 \cdot 10^{-15}$
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	Mn(OH) ₂	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Ag ₂ CO ₃	$1,2 \cdot 10^{-12}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	NiCO ₃	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1 \cdot 10^{-10}$	Ni(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-15}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Pb(OH) ₂	$7,9 \cdot 10^{-16}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	Sb ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-30}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	H ₂ SiO ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$
CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Cu(OH) ₂	$8,3 \cdot 10^{-20}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Zn(OH) ₂	$1,4 \cdot 10^{-17}$
FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	ZnS	$8 \cdot 10^{-26}$
Fe(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-16}$		
Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$		
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$		
HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$		

Константы нестойкости комплексных ионов

Формула комплекса	Выражение для константы нестойкости	Числовое значение константы нестойкости
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}]}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}{[\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$1 \cdot 10^{-7}$
$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^4}{[\text{HgI}_4^{2-}]}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4}{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{NH}_4]^+$	$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$
$[\text{Al}(\text{OH})_4]$	$K = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}$	$1 \cdot 10^{-33}$
$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^4}{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}$	$1,2 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4}{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}$	$2,2 \cdot 10^{-15}$

Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем:

(г) — газ; (ж) — жидкость; (тв) — твердое вещество

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	E° , В
Li^+	Li (тв)	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
K^+	K (тв)	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
Ba^{2+}	Ba (тв)	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
Sr^{2+}	Sr (тв)	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89
Ca^{2+}	Ca (тв)	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
Na^+	Na (тв)	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
Mg^{2+}	Mg (тв)	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34
Al^{3+}	Al (тв)	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67
Mn^{2+}	Mn (тв)	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,05
SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
NO_3^-	$\text{NO}_2 (\text{г})$	$\text{NO}_3^- + e^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,85
Zn^{2+}	Zn (тв)	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
Cr^{3+}	Cr (тв)	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,71
AsO_4^{3-}	AsO_2^-	$\text{AsO}_4^{3-} + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
Fe(OH)_3	$[\text{Fe(OH)}_2] (\text{тв})$	$\text{Fe(OH)}_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0,56
Fe^{2+}	Fe (тв)	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Cd^{2+}	Cd (тв)	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Co^{2+}	Co (тв)	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Ni^{2+}	Ni (тв)	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
NO_3^-	NO (г)	$\text{NO}_3^- + 3e^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
Sn^{2+}	Sn (тв)	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Pb^{2+}	Pb (тв)	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
CrO_4^{2-}	Cr(OH)_3	$\text{CrO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr(OH)}_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
2H^+	H_2	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\pm 0,00$
NO_3^-	NO_2^-	$\text{NO}_3^- + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
S (тв)	H_2S	$\text{S} + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,14
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Co(OH)_3	Co(OH)_2	$\text{Co(OH)}_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,20
SO_4^{2-}	H_2SO_3	$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,20
Cu^{2+}	Cu (тв)	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Co^{3+}	Co (тв)	$\text{Co}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	+0,43
H_2SO_3	S (тв)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4e^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
Ni(OH)_3	Ni(OH)_2	$\text{Ni(OH)}_3 + e^- \rightleftharpoons \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0,49
ClO_4^-	Cl^-	$\text{ClO}_4^- + 8e^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	+0,51
I_2	2I^-	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,53

Окисленная форма	Восстановленная форма	Уравнение реакции	E° , В
MnO_4^-	MnO_4^{2-}	$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,54
MnO_4^-	$MnO_2(тв)$	$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,57
MnO_4^{2-}	$MnO_2(тв)$	$MnO_4^{2-} + 2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	+0,58
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6e^- + 3H_2O \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	+0,60
O_2	H_2O_2	$O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$	+0,68
H_2SeO_3	Se	$H_2SeO_3 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	+0,74
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
NO_3^-	$NO_2(г)$	$NO_3^- + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0,81
NO_3^-	NH_4^+	$NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
NO_3^-	$NO(г)$	$NO_3^- + 3e^- + 4H^+ \rightleftharpoons NO(г) + 2H_2O$	+0,96
HNO_2	$NO(г)$	$HNO_2 + e^- + H^+ \rightleftharpoons NO + H_2O$	+0,99
$Br_2(ж)$	$2Br^-$	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,08
IO_3^-	I^-	$IO_3^- + 6e^- + 6H^+ \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	+1,09
$MnO_2(тв)$	Mn^{2+}	$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,28
ClO_4^-	Cl^-	$ClO_4^- + 8e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	+1,34
$Cl_2(г)$	$2Cl^-$	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	$2Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
ClO_3^-	Cl^-	$ClO_3^- + 6e^- + 6H^+ \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$PbO_2(тв)$	Pb^{2+}	$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,46
$HClO$	Cl^-	$HClO + 2e^- + H^+ \rightleftharpoons Cl^- + H_2O$	+1,50
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
H_2O_2	H_2O	$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,77
Co^{3+}	Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,84
$F_2(г)$	$2F^-$	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2,85



Стандартные энтальпии образования ΔH_{298}^0 , энтропии S_{298}^0 и энергии Гиббса образования ΔG_{298}^0 некоторых веществ при 298К (25 °С)

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
Al ₂ O ₃ (к)	-1676,0	50,9	-1582,0
С (графит)	0	5,7	0
CCl ₄ (ж)	-135,4	214,4	-64,6
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1
C ₆ H ₆ (ж)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH (ж)	-277,6	160,7	-174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	-1273,0	—	-919,5
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ (к)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaO (к)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (к)	-986,6	76,1	-896,8
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cl ₂ O (г)	76,6	266,2	94,2
Cr ₂ O ₃ (к)	-1440,6	81,2	-1050,0
CuO (к)	-162,0	42,6	-129,9
FeO (к)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄	-1171,1	146,2	-1014,2
H ₂ (г)	0	130,5	0
HBr (г)	-36,3	198,6	-53,3
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HF (г)	-270,7	178,7	-272,8
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8
KCl (к)	-435,9	82,6	-408,0
KClO ₃ (к)	-391,3	143,0	-289,9
MgCl ₂ (к)	-641,1	89,9	-591,6
MgO (к)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₂ (к)	-256	—	—
NH ₄ NO ₃ (к)	-365,4	151	-183,8
N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
NO (г)	90,3	210,6	86,6
NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
N ₂ O ₄ (г)	9,6	303,8	98,4

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	ΔG_{298}° , кДж/моль
NiO (к)	-239,7	38,0	-211,6
O ₂ (г)	0	205,0	0
OF ₂ (г)	25,1	247,0	42,5
P ₂ O ₅ (к)	-1492	174,5	-1348,8
PbO (к)	-219,3	68,1	-189,1
PbO ₂ (к)	-276,6	74,9	-218,3
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2
SiCl ₄ (ж)	-687,8	239,7	-
SiH ₄ (г)	34,7	204,6	57,2
SiO ₂ (кварц)	-910,3	41,8	-856,7
SuO (к)	-286,0	56,5	-256,9
SuO ₂ (к)	-580,8	52,3	-519,3
TiO ₂ (к)	-943,9	50	-888,6
WO ₃ (к)	-842,7	75,9	-763,9
ZnO (к)	-350,6	43,6	-320,7
H ⁺ (р)	0	0	0
OH ⁻ (р)	-230,2	-10,8	-157,4

007929.9895853

ОТВЕТЫ К ЗАДАЧАМ

Раздел II. 1. 400 Па. 2. 354,2 кПа. 3. 49,44 м³. 4. 320,2 К. 5. Вытесняется половина воздуха (по массе). 6. 500 кПа. 7. 24,43 мл. 8. 3,16 г. 9. 16,03 л. 10. 2,143 г/л. 11. 1018 л. 12. $5,3 \cdot 10^{-23}$ г. 13. $2,66 \cdot 10^6$ молекул. 14. 28. 15. 40,65 л; 5742 л. 16. На 790 кг. 17. 8,7 °С. 18. 32 г/моль. 19. 10,35 л. 20. 161,6 моль.

Раздел III. 1. 3 г. 2. 2,8 г. 3. 39 г. 4. 108 г. 5. 18,6 г. 6. 126,8 г. 7. 49 г.
 Раздел IV. 3. 0,9655; 2,45; 1,59. 4. 32,03 г/моль. 6. S₈. 7. 64 г/моль; 32. 8. 61,7 л. 9. 200. 10. 31. 11. 63,54 г/моль и 63,54. 12. 100,3 г; 200,6. 13. 112,4. 14. 52. 15. Ag 207,2; валентность 2.

Раздел V. 1. NH₃. 2. C₂H₆O. 3. Na₂S₂O₃. 4. Ca(NO₃)₂. 5. CS₂. 6. CH₄.
 7. 2,04% H; 32,65% S; 65,31% O; 26,63% K; 35,37% Cr; 38,1% O;
 24,39% M Ca; 17,07% N; 58,54% O. 8. 14,75% H₂O. 9. 396,66 кг.
 10. 2,3 моль. 11. 0,59 моль. 12. 69 г H₂SO₄; 56,3 г NaOH. 13. 10,97 м³.
 14. 17,76 г. 15. 2,23 моль. 16. 71,4 м³. 17. 14,35 г AgCl; 8,5 г NaNO₃;
 4,15 г NaCl (после реакции). 18. 36,1 г. 19. 362 м³. 20. 663 кг. 21. 96%.
 22. 89,8% Mg; 10,2% Al. 23. 88,3% H₂; 11,7% N₂.

Раздел VIII. 1. 5,3 кДж/моль. 2. 240,1 кДж. 3. -50,3 кДж;
 69,1 кДж; -106,8 кДж; -46,9 кДж. 5. 129,1 кДж; 50,7 кДж;
 -114 кДж. 1080 К. 6. -1014,6 кДж; -39,5 кДж.

Раздел IX. 3. а) В 4 раза, б) в 27 раз. 4. В 5 раз. 5. В 1,1 раза.
 8. [H₂] = 0,475; [I₂] = 0,255. 9. 50. 10. [H₂] = 0,22; [I₂] = 0,22;
 [HI] = 1,56. 11. 0,072. 12. K = 4,17; [SO₂] = 0,06; [O₂] = 0,07.

Раздел X. 4. 35 г. 5. 24 г. 6. 409,8 г; 200 г. 7. 73,26 г и 42 мл. 8. 6,67 г.
 10. 100,9 кДж/моль. 11. 2,83 мл H₂ и 3,19 мл O₂.

Раздел XI. 1. 11,1%. 2. 51 г. 3. 15,63 г и 184,4 мл. 4. 25,8%. 5. 1,35 н.
 6. 0,065 г. 7. 6,2 г. 8. 12,6 г. 9. 0,4 л. 10. 0,706 моль/кг H₂O. 11. 4,65 н.
 12. 23,8 моль/кг H₂O. 13. 1 М. 13. 0,13%. 14. 0,018 М. 14. 9,22%. 15.

а) 33,1%; б) 4,26 М; в) 8,52 н. 16. 53 молекулы. 17. 706,5 кг и 293,5 л.
 18. 238 мл и 766 мл. 19. 375 мл. 20. 6,6 мл. 21. 5:19. 22. 80 мл. 23.
 100 мл. 24. 0,16 н. 25. 20 мл. 26. 0,87 г. 27. 70 г.

Раздел XII. 6. $9,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; в 70,8 раз.

Раздел XIII. 3. $1,97 \cdot 10^{-2}$ г. 4. $1,7 \cdot 10^{-10}$. 7. Осадок образуется.
 8. $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Раздел XIV. 6. 4,6. 7. [H⁺] = $4 \cdot 10^{-3}$. 8. 12. 9. 2,89.

Раздел XV. 6. 0,45 л.

Раздел XVI. 8. 50 мл. 11. -21,32 кДж.

Раздел XVII. 13. 1/6 моль; 16,33 г; 1/2 моль; 49 г; 1/8 моль;
 12,25 г.

Раздел XVIII. 3. 22,37 г; 30,65 г. 4. 35 мл; 35,66 г. 7. 97,4%.
 8. 8,64%.

- Раздел XIX. 3. 3,22 г. 4. 0,38 г O_2 . 5. 16,25 г. 6. 5,6 л. 7. 6,23 л. 8. 5,2
- Раздел XX. 5. 8,15 л. 6. 211,6 мл. 7. 397 г. 8. 28,8% HCl . 9. 1 $AgNO_3$; 12,25 г $KClO_3$; 29,4 г $K_2Cr_2O_7$. 10. 0,05 М HCl ; 0,05 М HNO_3 . 11. 14,7 г; 40,95 г.
- Раздел XXI. 6. 51,11 л. 7. 121,7 мл. 8. 30,87 г; $1/6$ часть. 9. 127,8 г $KClO_4$; 44,7 г KCl . 10. 160 г Ca ; 144 г H_2O ; 348 г Mn . 11. 692,6 мл раствора H_2SO_4 .
- Раздел XXII. 8. 1,1%; 0,136 М. 9. 3,16 г $AgBr$; 0,016 н; 0,084 л. 10. 1,66 мл. 11. 2,02 г KNO_3 ; 3,32 г KI ; 1,49 г KCl . 12. 1,51 л. 13. 0,06 л. 14. 1,99 г KI ; 0,38 г $KMnO_4$.
- Раздел XXIII. 3. 1,79 моль. 4. 2,6 л. 9. 13,2 л. 10. 9,23%. 11. 56, л. 12. 447,4 г BaO_2 ; 59,3 л CO_2 .
- Раздел XXIV. 8. 84,4%. 9. 0,44 г. 10. 33,3% H_2 ; 66,7% O_2 . 11. 18,7 г Al ; 31,25 г Al_3S_3 . 12. 524,8 кДж.
- Раздел XXV. 8. 1,5 л. 9. 89,6% Cl_2 ; 10,4% N_2 . 10. 1,663 т. 11. 6,07 л. 12. 15,38 л. 13. 8555 m^3 .
- Раздел XXVI. 7. 1484 m^3 . 8. а) 82,35% N_2 ; 17,65% H_2 ; б) 0,0112 моль N_2 ; 0,0335 моль/л H_2 . 9. 20,9 л. 10. 45,5 мл. 11. 3,88 кг $(NH_4)_2 SO_4$. 12. 3,2 л раствора H_2SO_4 . 13. 416,7 кг.
- Раздел XXVII. 6. N_2O . 7. 2,5 $cm^3 O_2$. 8. 3,79:1. 9. 4,31 г. 10. 6,53 л. 11. 7,1 г HNO_3 .
- Раздел XXVIII. 7. 15,31 т фосфорита; 4,39 m^3 раствора H_2SO_4 . 8. 40 мл. 9. P_4O_{10} . 10. 8,5 кг.
- Раздел XXIX. 7. 765,71 m^3 . 8. 0,21 моль.
- Раздел XXX. 9. 50% CO_2 ; 50% CO . 10. 37 г (28,6 г $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$; 8,4 г $NaHCO_3$). 11. 14,3 г. 12. 4,5%; 0,49 М; 0,98 н. 14. а) — 69,2 кДж; б) — 2803 кДж.
- Раздел XXXI. 6. 2,1 л. 7. 8,6 кг Si ; 56,8 л раствора $NaOH$. 8. 162,9 г. 9. 222 кг Na_2CO_3 ; 209 кг $CaCO_3$; 753 кг SiO_2 . 11. 1,4 г; 5,4 г Al . 12. 10 г $CaCO_3$. 13. 1,12 л SiH_4 ; 3,36 л CH_4 ; 8,96 л O_2 .
- Раздел XXXII. 8. 105,3 мл. 9. 1,75 г PbO_2 ; 0,0146 н раствора $Pb(NO_3)_2$. 10. 35,8 л. 11. 15,9%; 1,9 н $SnCl_2$ (раствор). 12. 41,6 л.
- Раздел XXXIII. 5. 448 л. 6. 0,5 л. 7. 1,52 н. 8. 23,7 л раствора $NaOH$ и 76,3 л H_2O . 9. 11,5%. 10. 60,6% Na_2CO_3 ; 39,4% K_2CO_3 . 11. — 79,83 кДж.
- Раздел XXXIV. 9. 1,55 кг; 10. 1,8 л.
- Раздел XXXV. 6. 47,5 мл. 7. 0,72 моль. 8. 94%. 9. 89,8% Mg ; 10,2% Al . 10. — 849,1 кДж; — 3285,4 кДж, 230,6 кДж; — 1192,3 кДж; — 1014,7 кДж.
- Раздел XXXVI. 7. 9,31 л. 8. 0,25 н. 9. 205 мл. 10. 50%. 11. 0,1 л.
- Раздел XXXVII. 7. 332,9 г. 8. 201 кг Zn ; 329,2 кг раствора H_2SO_4 . 9. 56,2 г. 10. 300 мл. 11. $2,94 \cdot 10^{-24}$ г.
- Раздел XXXVIII. 1. 174 кг Al ; 40,6% Fe ; 59,4% Cr . 2. 98,3% Fe . 3. 100 мл.
- Раздел XXXIX. 8. 26,14 г. 9. 1,49 л. 10. 98,54%.
- Раздел XL. 9. 522,5 кг. 10. 851 кг. 11. 1,47 л. 12. 27 г Al ; 69,6 г Fe_3O_4 . 13. 28 г $CaCO_3$. 14. 30 г $CaCO_3$; 16 г Fe_2O_3 . 15. — 1117,1 кДж.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
I. Техника лабораторных работ	4
II. Основные химические понятия. Газовые законы	38
III. Определение эквивалентов	44
IV. Определение относительных атомных и молекулярных масс	49
V. Химические формулы. Расчеты по химическим формулам и уравнениям	56
VI. Строение атома. Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева	68
VII. Химическая связь	77
VIII. Энергетика и направленность химических процессов	92
IX. Скорость химических реакций. Химическое равновесие. Катализ	109
X. Растворы. Свойства растворов. Растворимость веществ	116
XI. Приготовление растворов	131
XII. Электролитическая диссоциация	138
XIII. Реакции в растворах электролитов. Производство растворимости	145
XIV. Ионное произведение воды. Водородный показатель. Гидролиз солей	153
XV. Получение кислот, оснований и солей	156
XVI. Комплексные соединения	164
XVII. Реакции окисления-восстановления	175
XVIII. Очистка веществ. Определение чистоты веществ	185
XIX. Водород	188
XX. Хлор и хлороводород	193
XXI. Кислородные соединения хлора	197
XXII. Бром, иод и их соединения	202
XXIII. Кислород. Оксиды. Пероксиды	207
XIV. Сера. Сероводород. Сульфиды	213
XXV. Кислородные соединения серы	220
XXVI. Азот и его водородные соединения	227
XXVII. Кислородные соединения азота	236
XVIII. Фосфор и его соединения	241
XXIX. Мышьяк, сурьма, висмут и их соединения	248
XXX. Углерод и его соединения	255
XXXI. Кремний и его соединения	259
XXXII. Олово, свинец и их соединения	265
XXXIII. Щелочные металлы и их соединения	269
XXXIV. Бериллий и магний. Щелочноземельные металлы и их соединения	275
XXXV. Бор, алюминий и их соединения	282
XXXVI. Медь, серебро и их соединения	287
XXXVII. Цинк, кадмий, ртуть и их соединения	291
XVIII. Хром и его соединения	296
XXXIX. Марганец и его соединения	299
XL. Железо, кобальт, никель и их соединения	307
Приложение	319
Вопросы к задачам	319

Др. Исаева И. В. М. Записки № 16-1-14
0777.09 0296

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ,

ИОНЫ	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}
OH^-		P	P	P	-	P
NO_3^-	P	P	P	P	P	P
Cl^-	P	P	P	P	H	P
S^{2-}	P	P	P	P	H	-
SO_3^{2-}	P	P	P	P	M	M
SO_4^{2-}	P	P	P	P	M	H
CO_3^{2-}	P	P	P	P	M	H
SiO_3^{2-}	H	-	P	P	H	H
PO_4^{3-}	P	P	P	P	H	H
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P

P растворимые (больше 1 г в 100 г воды);

M малорастворимые (от 0,001 г до

К. С. Сидорова

порт. фр. с.
т. х. лаб.
т.
кух. л. к.
амл.
кух. осн.

СОСТОЯНИЕ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
Н	Н	Н	-	М	Н	Н	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
-	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н
М	М	-	-	Н	М	-	-
Р	Р	Р	-	М	Р	Р	Р
М	-	-	Н	Н	Н	-	-
-	Н	-	-	Н	Н	-	-
М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

г воды)

Н — нерастворимые (меньше 0,001 г в 100 г воды);
разлагаются водой или не существуют

Климова 27.06

2 p. 50 K.

20. 0k111.

