

Министерство образования и науки
Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет»

Естественнонаучный институт

КАФЕДРА ХИМИИ

**РУКОВОДСТВО К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ
ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
для студентов очной формы обучения

Тула - 2017 г.

УДК: 546 (075.8)

Рецензент - канд. хим. наук, доцент кафедры химии факультета естественных наук ТГПУ им. Л.Н. Толстого Т.Н. Валуева

Руководство к лабораторным занятиям по общей и неорганической химии: учеб. пособие/ Л.Д. Асулян, С.Ф. Хлебникова, Е.Д. Дмитриева, Т.Д. Карташова, Н.А. Морозова

Пособие содержит лабораторные работы, теоретические сведения по отдельным темам, типовые задачи и их решение, а также типовые задания и тесты для самостоятельной работы. Предназначено для студентов направлений подготовки: 19.03.01. Биотехнология, 06.03.01. Биология и 20.03.01. Техносферная безопасность (уровень бакалавриата) и составлено в соответствии с утвержденными рабочими программами для очной формы обучения.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.....	4
Занятие № 1. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА	6
Занятие № 2. ВЕСЫ И ПРАВИЛА ВЗВЕШИВАНИЯ	12
Занятие № 3. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА.....	17
Занятие № 4. СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ.....	19
Занятие № 5. ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ	26
Занятие № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ	40
Занятие № 7. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	50
Занятие № 8. СТРОЕНИЕ АТОМА	58
Занятие № 9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	67
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АММИНО-, ГИДРОКСО- И АЦИДОКОМПЛЕКСОВ	68
Занятие № 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ.....	73
РЕАКЦИИ	73
Занятие № 11. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	80
Занятие № 12. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ.....	84
Занятие № 13. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ	92
Занятие № 14. ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ (F, Cl, Br, I).	96
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВ.....	96
Занятие № 15. ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ.....	106
СВОЙСТВА СЕРЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ	106
Контрольные вопросы по теме «Галогены и сера».....	112
Занятие № 16. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА	115
Занятие № 17. СВОЙСТВА ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ.....	120
Занятие № 18. ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ.....	127
Занятие № 19. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ	134
Контрольные вопросы по теме «Элементы IIIA –VA групп».....	138
Занятие № 20. ПОДГРУППА МЕДИ (Cu, Ag, Au)	141
Занятие № 21. ПОДГРУППА ЦИНКА (Zn, Cd, Hg)	147
Занятие № 22. МЕТАЛЛЫ IVB и VB ГРУПП	154
Занятие № 23. МЕТАЛЛЫ VIB ГРУППЫ	165
Занятие № 24. МЕТАЛЛЫ VIIB ГРУППЫ.....	174
Занятие № 25. МЕТАЛЛЫ VIIIB В ГРУППЫ.....	181
Контрольные вопросы по теме «Металлы I-VIIIB групп».....	190
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	195
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	205

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Помещение химической лаборатории должно быть просторным и светлым. Лаборатория должна быть снабжена необходимыми приборами и оборудованием. В каждой лаборатории должна быть хорошая вентиляция, необходимо наличие вытяжного шкафа, в котором проводят работы с использованием дурно пахнущих или ядовитых соединений, а также обжиг различных веществ. В специальных вытяжных шкафах хранят легколетучие, вредные, дурно пахнущие и легковоспламеняющиеся вещества (кислоты и щелочи, органические жидкости и др.). В лаборатории также необходимы водопровод, канализация, проводка электрического тока. Лаборатория должна иметь установку для дистилляции воды, так как все опыты нужно проводить только с использованием дистиллированной воды. Кроме рабочих столов в лаборатории должны быть письменные столы, шкафы и тумбочки для хранения посуды и реактивов, приборные столы для установки различных приборов.

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

- Работа должна быть предварительно спланирована учащимся и одобрена преподавателем.
- На лабораторном столе во время работы не должно быть посторонних предметов.
- В лаборатории следует работать в хлопчатобумажном халате, волосы должны быть убраны.
- Строго запрещается принимать в лаборатории пищу.
- До и после выполнения работы необходимо вымыть руки.
- Работать нужно аккуратно, результат опыта зависит от чистоты проведения эксперимента.
- Все опыты с ядовитыми и пахучими веществами выполнять в вытяжном шкафу.
- Химические реактивы брать только шпателем, пинцетом или ложечкой (не руками!).
- Неизрасходованные реактивы не высыпать и не выливать обратно в те сосуды, откуда они были взяты.
- Работу с твердыми щелочами проводить только в защитных очках и перчатках.
- Жидкости переливать через химические воронки. Слянку, из которой переливают жидкость, необходимо держать этикеткой к руке во избежание её порчи.
- При нагревании растворов и веществ в пробирке необходимо использовать держатель. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и других работающих.
- Нельзя наклоняться над сосудом, в котором происходит нагревание или кипячение жидкости.

- При необходимости определить запах выделяющихся при реакции газов нужно легким движением ладони направить струю газа от горла сосуда к себе и осторожно вдохнуть.
- При разбавлении концентрированных кислот и щелочей небольшими порциями приливать кислоту (или концентрированный раствор щелочи) в воду, а не наоборот.
- Опасные продукты реакции сливать только в соответствующие банки в вытяжном шкафу.
- Со всеми возникающими вопросами сразу же обращаться к преподавателю.

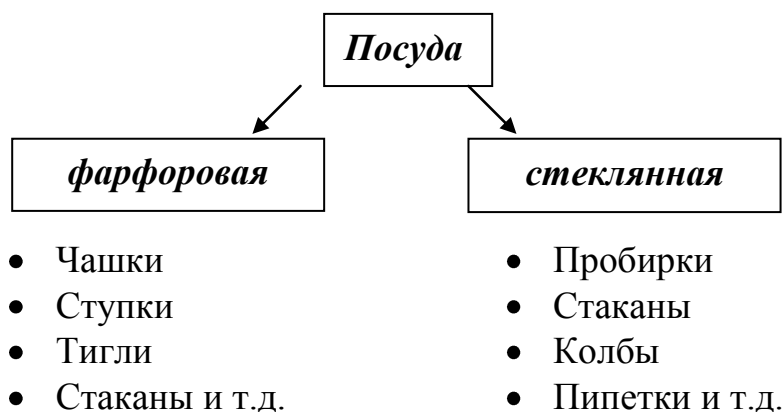
Занятие № 1. ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

1.1. Цель работы: Изучить виды и назначение химической посуды.

1.2. Теоретические сведения

Используемую в лабораториях химическую посуду можно разделить на несколько групп.

По материалу посуду делят на две группы – фарфоровую и стеклянную:



Фарфоровая посуда

Фарфоровая посуда более прочная, чем стеклянная, не боится сильного нагревания, но в тоже время более тяжелая и непрозрачная.

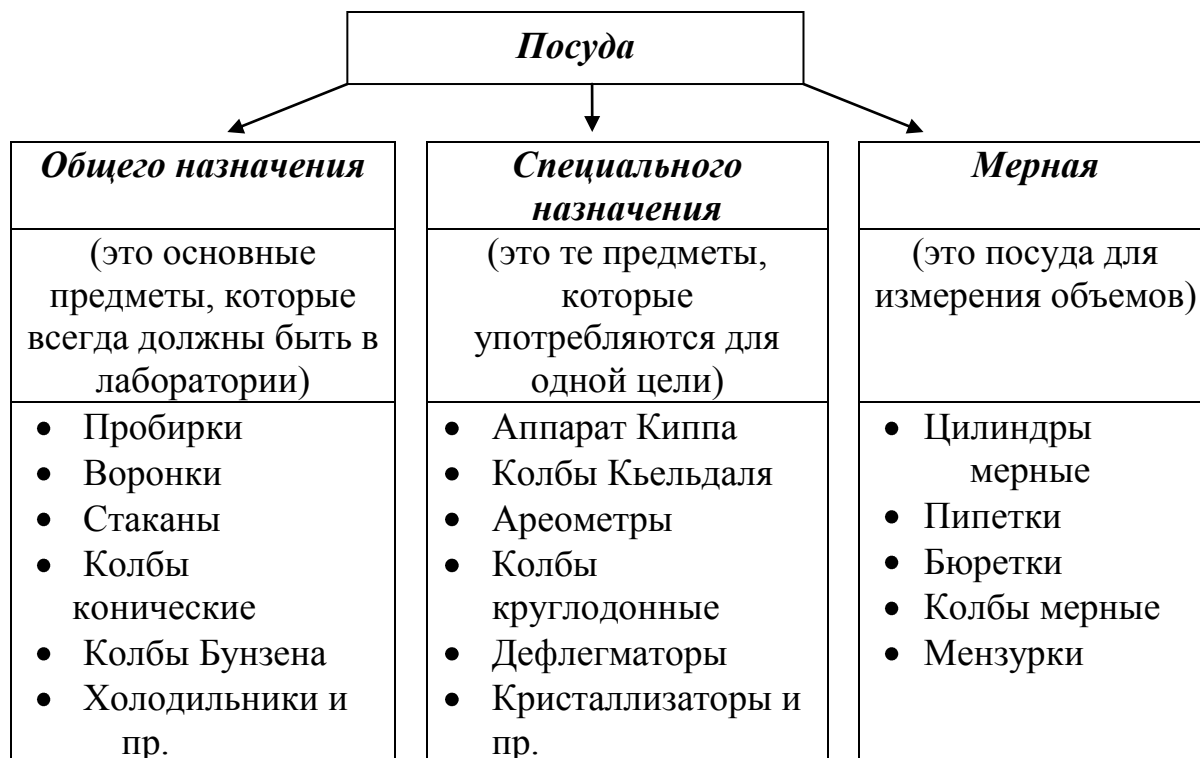
Выпарительные чашки служат для выпаривания растворов, ступки – для измельчения твердых веществ, тигли и лодочки – для прокаливания, ложки и шпатели – для отбора веществ и для снятия осадков с фильтра, стаканы – для приготовления растворов и других целей, воронки – для фильтрования растворов, треугольники – для закрепления тиглей.



Рис.1. Фарфоровая посуда: 1 – чашка; 2 – стакан; 3 – тигли с крышками; 4 – воронка Бюхнера; 5 – ступка с пестиком; 6 – лодочка; 7 – треугольник.

Стеклянная посуда

По назначению стеклянную посуду делят на три группы: общего назначения, специального назначения и мерную:



Посуда общего и специального назначения (рис.2).

Пробирки используются для проведения аналитических или микрохимических работ; простые воронки – для переливания жидкостей и фильтрования; делительные воронки – для разделения несмешивающихся жидкостей; стаканы, конические и плоскодонные колбы – для приготовления, фильтрования и нагревания растворов; колбы Бунзена – для фильтрования при пониженном давлении; холодильники – для охлаждения и конденсации паров; круглодонные колбы и дефлегматоры – для перегонки жидкостей; аппарат Киппа – для получения газов; ареометры – для определения плотностей жидких веществ и растворов и т.д.

Мерная химическая посуда и приемы работы с ней.

Мерную посуду используют для измерения объемов жидкостей. К ней относятся: мерные колбы, цилиндры, пипетки и бюретки (рис.3).

На правила работы с мерной посудой надо обратить *особое внимание*.

При измерении объемов необходимо, чтобы глаз наблюдателя находился на одной горизонтальной линии с нижним мениском жидкости. Нижний мениск жидкости должен быть на одном уровне с меткой.

Мерные колбы применяют для приготовления заданного объема раствора. Они представляют собой плоскодонные сосуды различной вместимости. На горлышке колбы имеется метка, а на самой колбе указана ее вместимость в миллилитрах при определенной температуре.

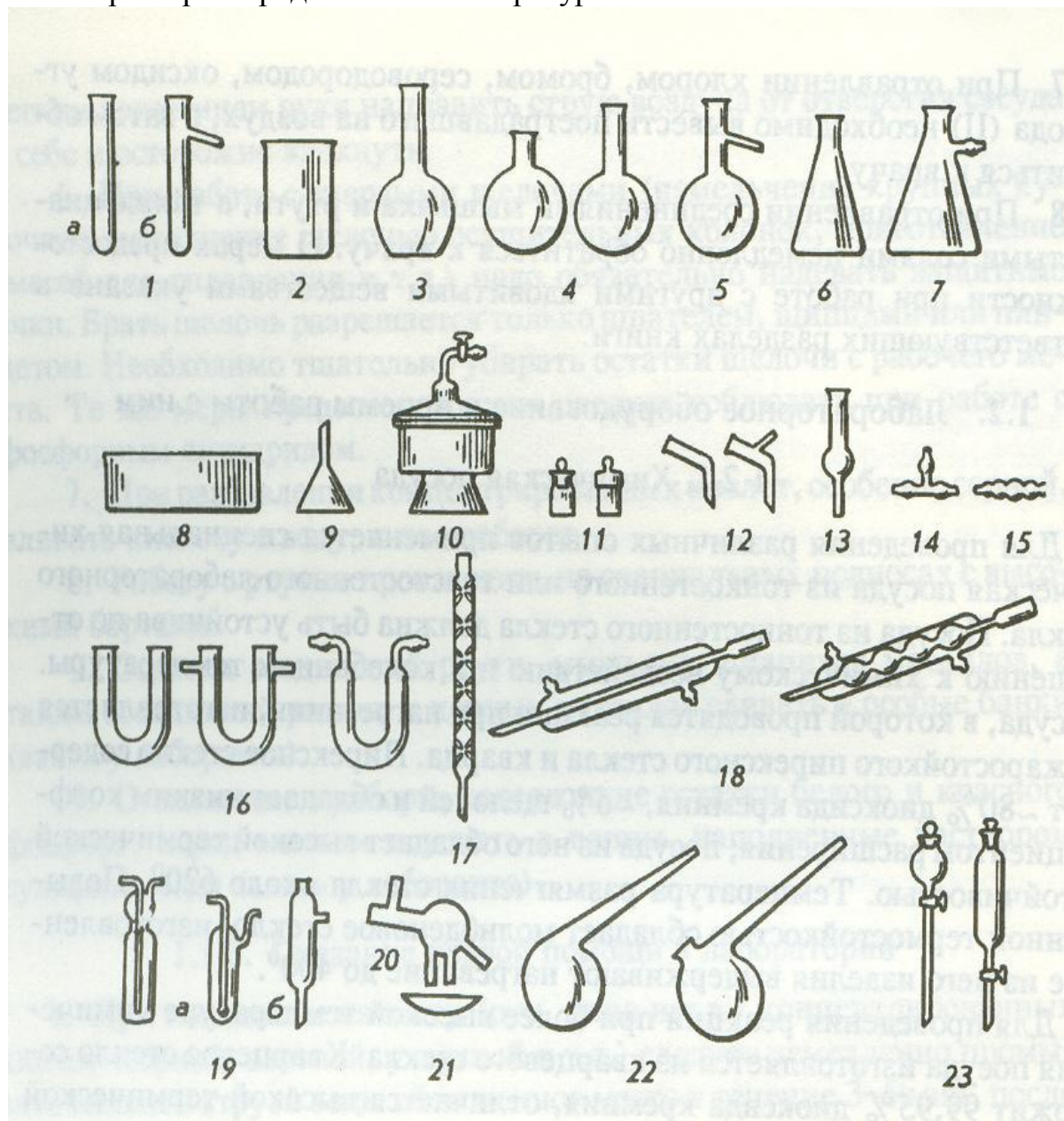


Рис.2. Посуда общего и специального назначения: 1а – пробирка обычная; 1б – пробирка Вюрца; 2 – стакан; 3 – плоскодонная колба; 4 – круглодонные колбы; 5 – колба Вюрца; 6 – коническая колба; 7 – колба Бунзена; 8 – кристаллизатор; 9 – воронка; 10 – эксикатор; 11 – бюксы; 12 – аллонжи; 13 – хлоркальцевая трубка; 14 – тройник; 15 – переходная трубка; 16 – U-образные трубки; 17 – дефлегматор; 18 – холодильники; 19а – промывные склянки; 19б – осушительная колонка; 20 – паук; 21 – часовое стекло; 22 – реторты; 23 – капельные воронки.

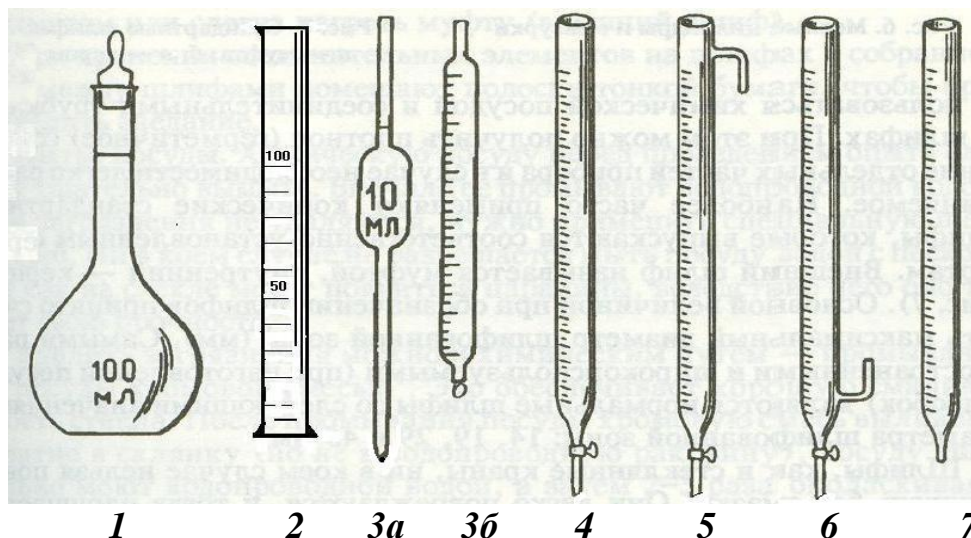


Рис. 3. Мерная посуда: 1 – мерная колба; 2 – мерный цилиндр; 3а – пипетка Мора; 3б – пипетка градуированная; 4–7 – бюретки.

Цилиндры применяют в тех случаях, когда измерение объема жидкости не требует большой точности. Мерные цилиндры – стеклянные сосуды с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах. В системе СИ объем выражают в кубических метрах или его кратных долях (см^3 , дм^3). Мерная посуда градуирована в миллилитрах (мл) или литрах (л) (1 мл соответствует 1 см^3 ; $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$).

Вместимость цилиндров бывает от 5-10 мл до 1 л и больше. Чтобы отмерить нужный объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления.

Пипетки служат для отмеривания и переноса определенного объема жидкости. Пипетки бывают вместимостью от 0,1 до 100 мл.

Обычные пипетки (*пипетки Мора*) представляют собой стеклянные трубки небольшого диаметра с расширением посередине. Нижний конец пипетки слегка оттянут, имеет диаметр около 1 мм. В верхней части пипетки имеется метка, до которой набирают жидкость.

Широко применяют также *градуированные пипетки* с делениями.

Бюретки позволяют точно отмерить любой объем жидкости в пределах ее вместимости.

Объемные бюретки представляют собой стеклянные градуированные трубки, снабженные притертым краном или стеклянным капилляром, присоединенным к бюретке с помощью резиновой трубки. Внутри резиновой трубки закладывают стеклянную бусину, закрывающую выход жидкости из бюретки. Для вытекания жидкости резиновую трубку оттягивают от бусины. Бюретку заполняют жидкостью через воронку, при этом должен быть заполнен и стеклянный капилляр. Если в капилляре остается пузырек воздуха, резиновую трубку изгибают так, чтобы кончик капилляра был направлен вверх, и вытесняют жидкостью весь воздух.

Перед началом работы уровень жидкости в бюретке должен быть установлен на нулевом делении. Для этого наливают жидкость в бюретку на 2-3 см выше нулевого деления, а затем снимают воронку и сливают избыток жидкости.

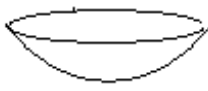
Уровень прозрачных растворов устанавливают по нижнему краю мениска, непрозрачных – по верхнему. При отсчете по бюретке глаз наблюдателя должен находиться в одной плоскости с уровнем жидкости.

Лабораторная работа

1.3. Объекты и средства исследования: посуда фарфоровая (чашка, тигель, воронка Бюхнера, ступка с пестиком и др.); посуда общего и специального назначения (пробирки, стаканы, колбы, кристаллизаторы, эксикаторы, бюксы, холодильники и др.); мерная посуда (колбы, цилиндры, пипетки, бюретки).

1.4. Программа работы:

1.4.1. Зарисовать, подписать название и назначение фарфоровой посуды (тигель, воронка Бюхнера, ступка с пестиком):

Рисунок				
Название	<i>Чашка выпарительная</i>			
Назначение	<i>Для выпаривания и упаривания растворов</i>			

1.4.2. Зарисовать, подписать название и назначение стеклянной посуды:

а) колбы: плоскодонная, круглодонная, коническая, колба Вюрца:

Рисунок				
Название				
Назначение				

б) дефлегматор, холодильники (Либиха, шариковый), аллонж:

Рисунок				
Название				
Назначение				

в) колба мерная, цилиндр, пипетка, бюретка:

Рисунок				
Название				
Назначение				

Занятие № 2. ВЕСЫ И ПРАВИЛА ВЗВЕШИВАНИЯ

2.1. Цель работы: Познакомиться с приборами для взвешивания. Научиться взвешивать на лабораторных технических весах.

2.2. Теоретические сведения.

Для определения массы используют весы — прибор, на котором масса материала оценивается по действующей на него силе тяжести.

По пределам взвешивания и точности выпускают весы различных типов:

- аналитические,
- технические,
- торговые,
- почтовые,
- автомобильные и др.

По принципу действия весы бывают:

- рычажные,
- пружинные,
- торсионные (крутильные),
- электромеханические.

Большинство современных весов, как и самые древнейшие, рычажного типа. Действие таких весов, основная деталь которых - *коромысло*, основано на законе равновесия рычага, когда сумма моментов сил относительно точки опоры для случая равновесия равна 0. Точка опоры коромысла может находиться посередине (равноплечие весы) или быть смещена относительно середины (разноплечие весы). На разноплечих весах, например медицинских, почтовых, автомобильных, с помощью гирь небольшой массы можно взвешивать тела массой во много раз большей, чем масса гирь.

Разновидность рычажных весов - квадрантные весы, в которых роль противовеса играет отклоняющийся наподобие маятника груз. В таких весах меняется плечо рычага, а масса противовеса остается постоянной. Наиболее распространенный тип квадрантных весов — настольные торговые циферблатные весы.

Массу тел с погрешностью до 1 г определяют на настольных торговых гирных и циферблатных весах.

Гирные весы - относятся к рычажным равноплечим весам. Они могут быть с открытым и закрытым механизмом, с двумя съемными чашками (или грузоприемными площадками): одной - для гирь, другой - для груза. Гирные весы выпускают с пределами взвешивания: наибольшим от 2 до 20 кг и наименьшим от 20 до 100 г. К весам придается соответствующий набор гирь.

Тела с массой большей, чем максимальное значение шкалы циферблата, взвешивают с помощью дополнительных гирь, устанавливаемых на грузовую площадку 1. Чувствительность циферблатных весов такова, что изменение нагрузки на величину, равную цене деления циферблата, вызывает смещение стрелки на одно деление при любой допустимой нагрузке.

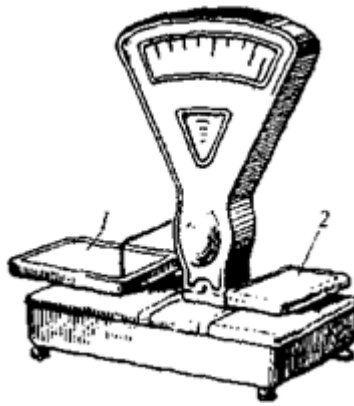


Рис. 1. Настольные циферблатные (торговые) весы

Лабораторные технические весы.

Основную часть взвешиваний в лабораториях производят на технических лабораторных весах, которые выпускают различных типов и марок с верхним пределом взвешивания от 20 г до 50 кг при относительно малой погрешности - от 0 до 500 мг соответственно. Технические весы - прибор высокого класса точности, поэтому работа с ними требует предельной аккуратности. По конструкции различают:

- технические весы коромысловые двухчашечные
- квадрантные с одной грузовой площадкой.

Технические коромысловые двухчашечные весы изображены на рис. 2.

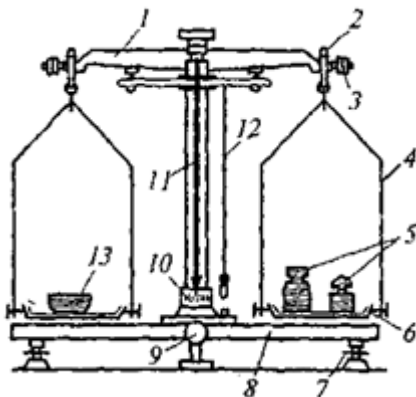


Рис.2. Лабораторные технические коромысловые двухчашечные весы: 1 – коромысло; 2 – серьга; 3 - грузы; 4 – шадка; 5 - гири (разновесы); 6 - чашки; 7 - винт; 8 - площадка; 9 - арретир; 10 – шкала; 11 - стрелка; 12 – отвес; 13 - взвешиваемый материал

На коромысле на призмах подвешены обоймы, соединенные тягами с чашками. Перед началом взвешивания проверяют весы и при необходимости их регулируют. Для этого винтами устанавливают отвес строго перпендикулярно. Затем, открыв арретир 9, проверяют уравновешенность весов: стрелка ненагруженных весов должна указывать на нулевое деление шкалы или отклоняться (колебаться) от него на равные расстояния. Если это условие не выполняется, то перемещением (вращением) грузов стрелку приводят в нулевое

положение. В нерабочем состоянии коромысло весов всегда должно быть установлено на опоры поворотом рукоятки арретира.

Технические квадрантные весы

Они более удобны в работе (рис. 3), чем коромысловые, так как менее подвержены поломкам, не требуют разновеса и обеспечивают высокую скорость взвешивания. Значение массы взвешиваемого груза определяют по световой шкале примерно через 10 секунд после его наложения на чашку весов. Квадрантные весы выпускают марок ВЛТК-20г, ВЛТК-500 г, ВЛТК-2 кг и ВЛТК-5 кг с погрешностью взвешивания соответственно не более 10 и 100 мг, 10 и 1 г.

Груз, помещенный на чашку весов, через призму давит на левое (меньшее) плечо рычага 3, заставляя отклоняться тяжелый груз (квадрант). Изменение положения рычага фиксируется шкалой 4, с которой световым пучком 6 с помощью системы зеркал показания передаются на экран в увеличенном виде.

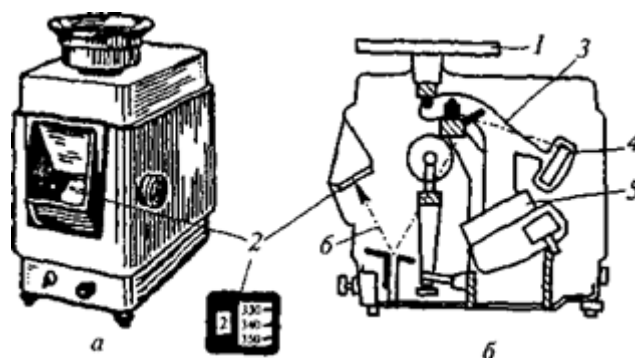


Рис.3. Квадрантные весы с проекционной шкалой: а – общий вид; б - схема; 1 -грузоприемная чашка; 2 - экран; 3 - плечо рычага; 4 - шкала; 5 - противовес квадрант; 6 -световой пучок

Лабораторные аналитические весы

Такие весы применяют для особо точных взвешиваний при количественном химическом анализе, а также при испытании образцов малой (менее 1 г) массы. Аналитические весы марки ВЛА-200г-М позволяют взвешивать навески до 200 г с погрешностью не более 0,1 мг, а микроаналитические ВЛМ-1г — навески до 1 г с погрешностью не более 0,01 мг.

Большинство аналитических весов по принципу действия аналогичны техническим коромысловым весам, но отличаются большей точностью изготовления, способом нагружения малым разновесом с помощью гирьрейтеров и наличием демпферов — механизмов, гасящих колебания коромысла. Работа с аналитическими весами требует специальных навыков и строжайшего соблюдения правил взвешивания. К взвешиванию на аналитических весах допускаются лица, прошедшие *специальную подготовку*.



Рис. 4. Аналитические весы

Правила работы с весами.

Перед взвешиванием определяют минимальную точность взвешивания, необходимую для данного испытания. Взвешивание (как и любое другое измерение) с неоправданно высокой точностью - такая же грубая ошибка, как и недостаточная точность работы.

Запрещается превышать максимальную грузоподъемность весов.

Перед взвешиванием проверяют готовность весов к работе:

1. устанавливают их по уровню,
2. выверяют нулевое положение стрелки.

Взвешиваемый предмет помещают на левую чашку весов, а разновес — на правую. Не допускается взвешивать какие-либо вещества непосредственно на чашке весов. Инертные вещества взвешивают в сосудах или на листах бумаги. Твердые гигроскопичные и летучие вещества, а также жидкости взвешивают в плотно закрывающихся сосудах.

Технические и аналитические весы всех марок имеют **арретир** — приспособление для жесткого фиксирования коромысла весов. Открывать арретир можно только в момент взвешивания. При открытом арретире запрещается добавлять или убавлять взвешиваемое вещество или разновес, а также прикасаться к коромыслам и чашкам. Рукоятку арретира поворачивают плавным движением. При подборе разновесов, пока чашки весов не уравновешены, арретир открывают не до отказа, а лишь настолько, чтобы можно было отметить, куда отклоняется стрелка.

Весы и точный разновес оберегают от неблагоприятных внешних воздействий (вибрации, повышенной влажности, действия агрессивных веществ). Не разрешается без особой необходимости переставлять весы. Технические и аналитические весы обычно устанавливают на специальный фундамент, не связанный с полом помещения, на кронштейны, заделанные в капитальную стену, или на амортизирующую подставку. Рядом с весами не следует помещать другие приборы.

Запрещается взвешивать предметы, температура которых отличается от комнатной, так как это приводит к искажению результатов.

Разновес к точным весам (техническим и аналитическим) следует содержать в чистоте. Гирьки не разрешается брать руками, это делают

пинцетом. Каждая гирька, если ею в данный момент не пользуются, должна находиться в отведенном для нее гнезде в специальном ящике. Помещать гирьки даже временно на стол или подставку весов запрещается. Нельзя также оставлять разновес на весах после окончания взвешивания.

Лабораторная работа

2.3. Объекты и средства исследования: лабораторные технические коромысловые двухчашечные весы, разновесы, взвешиваемый предмет.

2.4. Программа работы.

2.4.1. Определить минимальную точность взвешивания, необходимую для данного испытания.

2.4.2. Проверить готовность весов к работе:

- установить их по уровню,
- выверить нулевое положение стрелки.

2.4.3. Взвешиваемый предмет поместить на левую чашку весов, а разновес — на правую. ***Гирьки не разрешается брать руками, это делают пинцетом.***

2.4.4. Открывать арретир можно только в момент взвешивания. ***При открытом арретире запрещается добавлять или убавлять взвешиваемое вещество или разновес, а также прикасаться к коромыслам и чашкам.*** Рукоятку арретира поворачивать плавным движением. При подборе разновесок, пока чашки весов не уравновешены, арретир открывать не до отказа, а лишь настолько, чтобы можно было отметить, куда отклоняется стрелка.

2.4.5. Взвесить на лабораторных технических весах любой объект и записать его массу.

$m(\dots) = \quad \text{г.}$

2.4.6. После окончания взвешивания убрать с чашки весов взвешиваемый предмет. Разновесы поместить в отведенные для них гнезда в специальном ящике.

2.4.7. Сделать вывод.

Занятие № 3. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Лабораторная работа

3.1. Цель работы: освоить методы определения молярных масс газообразных веществ, используя уравнение Менделеева-Клапейрона и относительные плотности газов.

3.2. Объекты и средства исследования: карбонат кальция (мрамор), 18 % раствор хлороводородной кислоты, концентрированная серная кислота, аппарат Киппа с двумя промывными склянками (рис.1), мерный цилиндр на 500-1000 мл, колба на 250 мл, термометр, барометр, весы теххимические.

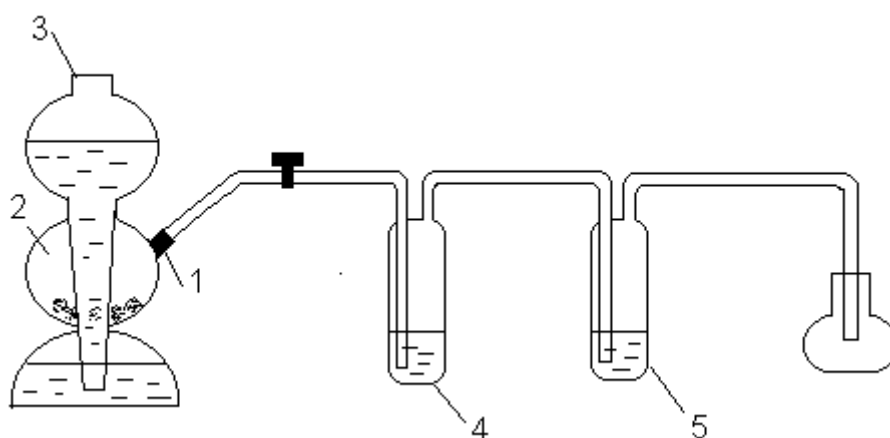


Рис.1. Аппарат Киппа

3.3. Программа работы

3.3.1. Зарядить аппарат Киппа, для чего через тубус 1 в среднюю расширенную часть аппарата 2 ввести мрамор, куски которого должны быть не менее 1 см^3 , но не очень большими. В тубус 1 вставить резиновую пробку, снабженную трубкой со стеклянным краном. Затем в аппарат, открыв газотводный кран тубуса 1, налить через горло 3 соляную кислоту. Жидкость наливают в таком количестве, чтобы уровень ее при открытом кране достигал половины верхнего шарообразного расширения нижней части. Пропустить газ в течение 5-10 мин., чтобы вытеснить воздух из аппарата, после чего закрыть газотводный кран. Газотводную трубку тубуса 1 соединить с промывными склянками 4 и 5.

3.3.2. Промывную склянку 4 наполнить водой для очистки выделяющегося газа от хлороводорода. В склянку 5 налить концентрированную серную кислоту для осушки газа.

3.3.3. Сухую колбу на 200-250 мл плотно закрыть пробкой и сделать отметку, на какую глубину входит пробка в горло колбы.

3.3.4. Взвесить колбу с пробкой на теххимических весах, результат записать в журнал.

3.3.5. Наполнить колбу углекислым газом, пропуская медленный ток газа из аппарата Киппа. Пузырьки газа в промывных склянках должны проходить с такой скоростью, чтобы их можно было считать. Через 10-15 мин, не закрывая крана аппарата Киппа, медленно вынуть отводную трубку и сразу закрыть колбу пробкой до отмеченного уровня, держа колбу за горлышко в вертикальном положении. После чего закрыть кран аппарата Киппа. Взвесить колбу с CO_2 и результат записать.

3.3.6. Провести контрольный опыт: в колбу дополнительно пропустить газ из аппарата Киппа в течение 5 мин, закрыть колбу и взвесить. Результаты второго взвешивания не должны отличаться от первого более, чем на 0,02 г.

3.3.7. Определить объем колбы V , для чего наполнить ее водой комнатной температуры до метки на горле колбы и измерить воду мерным цилиндром.

3.3.8. Зарисовать прибор, написать уравнение реакции получения CO_2 , записать данные опыта и расчеты в таблицу 1.

Таблица 1.

Масса колбы с пробкой и воздухом, m_1 , г	
Масса колбы с пробкой и CO_2 , m_2 , г	
Объем газа в колбе, V , л	
Температура, t , $^{\circ}\text{C}$	
Абсолютная температура, T , К	
Атмосферное давление, кПа	
Масса воздуха в объеме колбы, m_3 , г ^{*)}	
Масса водорода в объеме колбы, m_4 , г ^{*)}	
Масса колбы с пробкой без воздуха, m_5 , г	
Масса CO_2 , m_6 , г	
Относительная плотность CO_2 по воздуху, $D_{\text{возд.}}$	
Относительная плотность CO_2 по водороду, D_{H_2}	

*) Примечание: массу воздуха и водорода в объеме колбы при условиях опыта рассчитать по уравнению Менделеева-Клапейрона

3.3.9. Вычислить молярную массу CO_2 :

а) по формуле $M=2D_{\text{H}_2}$

$$M=29D_{\text{возд.}}$$

б) по формуле Менделеева-Клапейрона

$$pV = \frac{mRT}{M}$$

p - давление, кПа, V - объем, л, $R = 8,31$ Дж/моль·К, M – молярная масса углекислого газа, г/моль.

3.3.10. Определить абсолютную и относительную ошибку опыта.

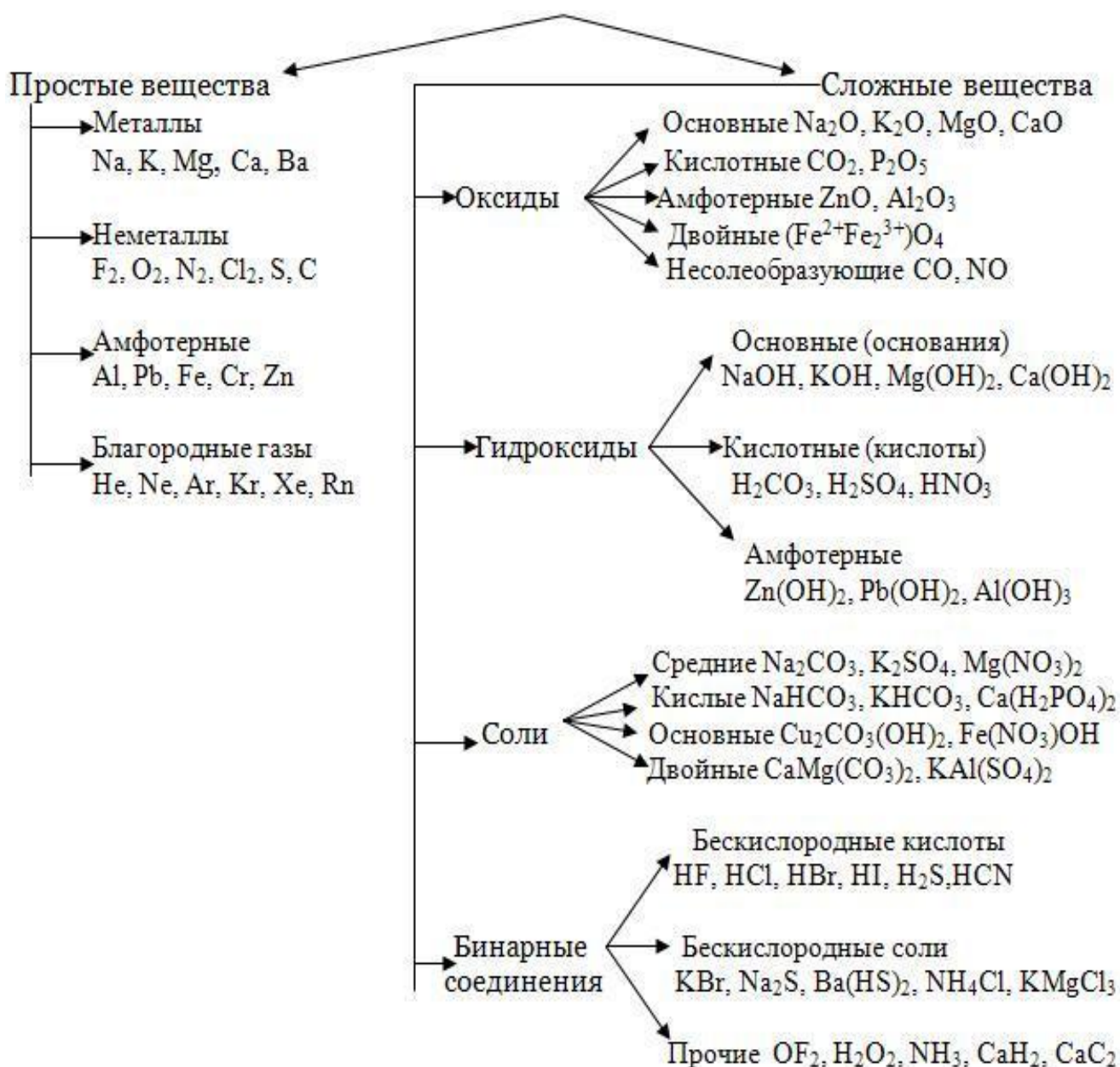
Абсолютная ошибка, $\Delta = M_{\text{теор.}} - M_{\text{эксп.}}$

Относительная ошибка, $\delta\% = \Delta/M_{\text{теор.}} \cdot 100\%$

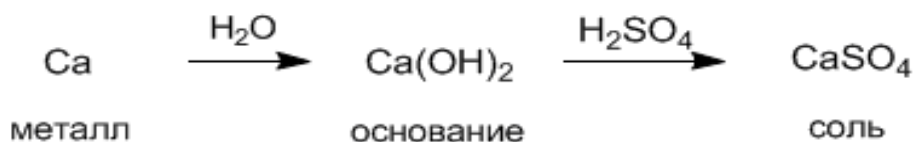
Занятие № 4.

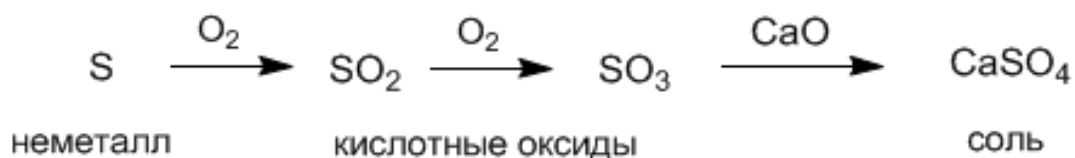
ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения

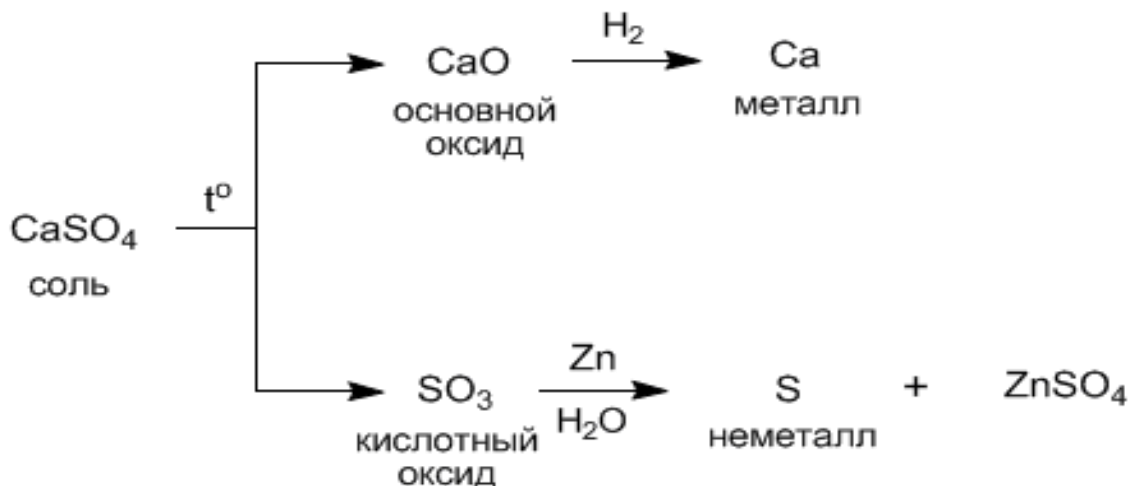


Между классами существует важная связь, которую называют *генетической*. Эта связь заключается в том, что из веществ одного класса можно получить вещества других классов. Существует два основных пути генетических связей между веществами: один из них начинается металлами, другой – неметаллами. Например, сульфат кальция CaSO_4 можно получить либо из металла кальция, либо другим путем – из неметалла серы:





С другой стороны, из соли можно опять прийти к металлу и неметаллу:

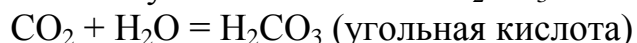


Одновременно существуют и другие пути взаимопревращений соединений разных классов. Таким образом, генетические связи между разными классами соединений очень многообразны.

Оксиды и их классификация.

Оксиды бывают кислотные, основные и амфотерные. Это деление положено в основу их классификации.

Большинство кислотных оксидов хорошо реагирует с водой, давая кислоту. Например, кислый вкус простой газированной воды объясняется образованием угольной кислоты H_2CO_3 из кислотного оксида CO_2 :



В простейших случаях формулу образующейся кислоты легко получить из формулы кислотного оксида простым сложением. Например:



Однако не все кислотные оксиды растворяются в воде, поэтому не все могут непосредственно с ней реагировать. Зато все кислотные оксиды реагируют с *основаниями*. При этом получается сразу *соль*. Например:

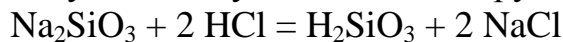


кислотный оксид
(не растворим в
воде)



кислотный оксид щелочь соль кремниевой кислоты H_2SiO_3

Полученную соль кремниевой кислоты можно превратить в самую кремниевую кислоту добавлением другой кислоты:



Таким образом, *кислотному оксиду* всегда соответствует определенная *кислота (кислотный гидроксид)*:

CO_2 (оксид углерода) – H_2CO_3 (угольная кислота, гидроксид углерода (IV) кислотного характера);

SO_3 (оксид серы VI) – H_2SO_4 (серная кислота, гидроксид серы (VI) кислотного характера);

SiO_2 (оксид кремния) – H_2SiO_3 (кремниевая кислота, гидроксид кремния (IV) кислотного характера).

Поскольку реакция с основаниями является *общей* для всех кислотных оксидов, им можно дать такое определение:

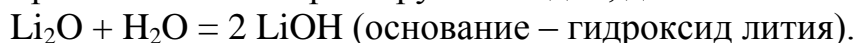
Оксиды, которые взаимодействуют с основаниями с образованием соли и воды, называются КИСЛОТНЫМИ ОКСИДАМИ.

Кислотные оксиды, образованы, в основном, неметаллами. В то же время следует помнить, что *характер оксидов d-элементов зависит от степени окисления металла – в высоких степенях окисления (+5, +6, +7) d-элементы имеют кислотные оксиды*. Например, оксиды хрома и марганца, в которых металлы имеют *высокую* степень окисления:

CrO_3 (оксид хрома VI) – H_2CrO_4 (хромовая кислота);

Mn_2O_7 (оксид марганца VII) – HMnO_4 (марганцевая кислота).

Основные оксиды образуются металлами, находящимися в IA и IIA группах Периодической системы элементов (исключение, бериллий). Некоторые из них легко реагируют с водой, давая соответствующее основание:



Еще один пример – хорошо известная реакция получения гашеной извести из оксида кальция и воды.

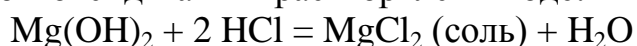


Существует, однако, большое количество нерастворимых основных оксидов. Их относят именно к основным оксидам благодаря реакциям с *кислотами*:

$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ = реакция не идет (MgO не растворим в воде);



Последняя реакция аналогична реакции *нейтрализации* между кислотой (HCl) и гидроксидом магния Mg(OH)_2 , который мог бы получаться из MgO , если бы оксид магния растворялся в воде:



Каждому основному оксиду соответствует определенное основание:

MgO (оксид магния) – Mg(OH)_2 (гидроксид магния);

Na_2O (оксид натрия) – NaOH (гидроксид натрия).

Таким образом, общее свойство основных оксидов заключается в способности реагировать с кислотами с образованием соли и воды.

Оксиды, которые взаимодействуют с КИСЛОТАМИ с образованием соли и воды, называются ОСНОВНЫМИ ОКСИДАМИ.

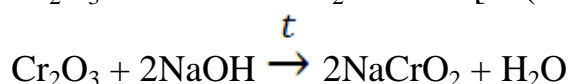
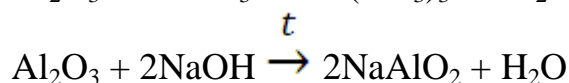
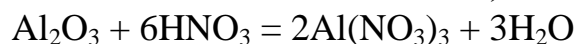
Оксиды *d*-элементов, в которых металл имеет низшую степень окисления (+1, +2), являются обыкновенными основными оксидами (исключение – оксид цинка).

CrO (оксид хрома II) – Cr(OH)_2 (гидроксид хрома II);

MnO (оксид марганца II) – Mn(OH)_2 (гидроксид марганца II).

FeO (оксид железа II) – Fe(OH)_2 (гидроксид железа II);

Амфотерные оксиды образуются только металлами. Это оксиды типичных амфотерных металлов – Be, Zn, Al, Ge, Sn, Pb, а также оксиды *d*-элементов в степенях окисления +3, +4.



Оксиды, которые взаимодействуют с КИСЛОТАМИ и с сильными ОСНОВАНИЯМИ (щелочами) с образованием соли и воды или комплексного соединения, называются АМФОТЕРНЫМИ ОКСИДАМИ.

СВОЙСТВА ГИДРОКСИДОВ

Лабораторная работа

4.1. Цель работы: изучить реакции получения и свойства гидроксидов.

4.2. Объекты и средства исследования: 0,5 М растворы сульфата меди(II), сульфата алюминия, хлорида хрома(III), силиката натрия, 2 М растворы серной и соляной кислот, гидроксида натрия, гидроксида бария, хромовый ангидрид – кристаллический, универсальная индикаторная бумага.

4.3. Программа работы

4.3.1. Получение и установление характера гидроксида меди.

В две пробирки налить по 5 капель раствора соли меди. В каждую пробирку добавить по каплям 2 М раствор щелочи до образования осадка. Отметить цвет осадка. В одну пробирку добавить 10-15 капель 2 М раствора

серной кислоты, в другую - 10-15 капель 2 М раствора щелочи. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Сделать выводы о способе получения и характере гидроксида.

4.3.2. *Получение и установление характера гидроксида алюминия.*

В пробирку налить 5-10 капель 2 М раствора щелочи, добавить по каплям раствор соли алюминия до образования осадка и разделить осадок на две части. К одной прилить 10-15 капель 2 М раствора серной кислоты, к другой – 10-15 капель 2 М раствора щелочи. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Учтите, что при взаимодействии гидроксида алюминия с растворами щелочей образуются комплексные соединения – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ или $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$

Сделать выводы о способе получения и характере гидроксида.

4.3.3. *Получение и установление характера гидроксида кремния.*

Налить в пробирку 5 капель силиката натрия и добавить раствор хлористоводородной кислоты до выпадения студенистого осадка. Осадок разделить на две части, к одной прилить 10-15 капель 2 М раствора хлористоводородной кислоты, к другой - 10-15 капель 2 М раствора щелочи. Написать уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Сделать выводы о способе получения и характере гидроксида.

4.3.4. *Зависимость характера гидроксидов d-элементов от степени окисления (на примере соединений хрома).*

4.3.4.a. Налить в пробирку 5 капель 2 М раствора щелочи и прилить к нему по каплям раствор хлорида хрома (III) до появления серо-зеленого осадка гидроксида хрома (III). Установить характер полученного гидроксида. Написать молекулярные и ионные уравнения проведенных реакций.

Сделать вывод о характере гидроксида хрома (III).

4.3.4.б. Несколько кристалликов оксида хрома (VI) поместить в пробирку, прилить 2-3 мл дистиллированной воды. Написать уравнения реакций взаимодействия хромового ангидрида с водой. Установить характер гидроксида хрома (VI) по взаимодействию его с гидроксидом бария. Написать уравнение реакции.

На основании 4.3.4.a и 4.3.4.б сделать вывод о зависимости характера гидроксидов хрома от степени окисления.

4.4. **Контрольные вопросы.**

4.4.1. Назовите соединения А, В и С. К каким классам соединений они относятся (оксиды, гидроксиды, соли)? Укажите характер оксидов и гидроксидов и тип соли.

4.4.2. Определите степень окисления подчеркнутого элемента в соединении В.

4.4.3. Напишите уравнения реакций, характеризующих кислотно-основные свойства соединения С. Приведите примеры реакций его получения.

Номер варианта	А	В	С

1	KHSO ₃	Al(OH) ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	SeO ₂
2	CuO	H ₃ PO ₄	KHSO ₄	Zn(OH) ₂
3	(BeOH) ₂ CO ₃	P ₂ O ₅	NH ₄ NO ₃	H ₂ CO ₃
4	HNO ₂	K ₂ HBO ₃	I ₂ O ₅	Ni(OH) ₂
5	H ₂ WO ₄	CuOHNO ₃	FeCO ₃	KOH
6	Na ₃ AsO ₄	H ₂ SeO ₄	(CuOH) ₂ SO ₄	H ₂ SeO ₃
7	Na ₂ HAsO ₃	HBrO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	NaOH
8	CuOH	Ca(HCO ₃) ₂	HClO ₄	Sn(OH) ₂
9	FeO	Na ₃ PO ₄	CuOHNO ₃	H ₂ SO ₄
10	Cd(OH) ₂	Fe ₂ O ₃	ZnCO ₃	K ₂ O
11	SiO ₂	Zn(OH) ₂	Li ₂ SO ₄	HClO ₄
12	CrO ₃	AlOHCl ₂	NaCrO ₂	HMnO ₄
13	B ₂ O ₃	NaAlO ₂	HNO ₂	Pb(OH) ₂
14	Fe(OH) ₃	ZnCO ₃	GeCl ₄	HClO
15	Ba(OH) ₂	NH ₄ NO ₃	NaHSO ₃	ZnO
16	KOH	LiHSO ₄	HClO ₃	MgO
17	Al(OH) ₂ Cl	HIO ₃	K ₂ CrO ₄	BaO
18	FeOH(NO ₃) ₂	H ₂ SeO ₃	BaSO ₄	CsOH
19	HClO ₄	NiO	CaCO ₃	Be(OH) ₂
20	Mg(OH) ₂	CuS	CrO ₃	H ₃ PO ₄
21	KHS	SeO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	SO ₂
22	(NH ₄) ₂ SO ₄	Sr(OH) ₂	H ₃ AsO ₄	Na ₂ O
23	N ₂ O ₅	Ni ₃ (PO ₄) ₂	NaH ₂ BO ₃	Pb(OH) ₂
24	H ₂ SiO ₃	NaHCO ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Ca(OH) ₂
25	Fe(OH) ₂	H ₂ MoO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	MnO ₂
26	CrOH ₂ SO ₄	Cl ₂ O ₇	HClO	Cd(OH) ₂
27	AgNO ₃	Fe(OH) ₂	HBrO ₃	P ₂ O ₅
28	Mn ₂ O ₇	Sn(OH) ₂ Cl ₂	KHSO ₃	Mg(OH) ₂
29	HMnO ₄	BaO,	Zn(OH)NO ₃	CaO
30	KNO ₂	Ca(ClO ₄) ₂	H ₂ CrO ₄	Ba(OH) ₂
31	KCrO ₂	(NH ₄) ₂ S	Na ₃ AsO ₄	Cr ₂ O ₃
32	(FeOH) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃	NaHCO ₃	CaO
33	Ca(HSO ₃) ₂	SO ₂	NH ₄ NO ₂	Al(OH) ₃
34	NaHS	K ₃ PO ₄	NH ₄ HS	CO ₂
35	NaAlO ₂	CaBr ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇	ZnO

4.5. Приложение. Названия наиболее распространенных кислот и их анионов

Формула	Название кислоты	Название аниона кислоты
HF	фтороводородная (плавиковая)	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	хлорид
HBr	бромоводородная	бромид

HI	иодоводородная	иодид
H ₂ S	сероводородная	сульфид
HCN	циановодородная	цианид
H ₃ BO ₃	борная	борат
H ₂ CO ₃	угольная	карбонат
CH ₃ COOH	уксусная	ацетат
H ₂ SiO ₃	кремниевая	силикат
HNO ₂	азотистая	нитрит
HNO ₃	азотная	нитрат
H ₃ PO ₄	фосфорная	фосфат
H ₃ AsO ₃	мышьяковистая	арсенит
H ₃ AsO ₄	мышьяковая	арсенат
H ₂ SO ₃	сернистая	сульфит
H ₂ SO ₄	серная	сульфат
H ₂ SeO ₄	селеновая	селенат
HClO	хлорноватистая	гипохлорит
HClO ₂	хлористая	хлорит
HClO ₃	хлорноватая	хлорат
HClO ₄	хлорная	перхлорат
HBrO ₃	бромноватая	бромат
HIO ₃	йодноватая	иодат
H ₂ CrO ₄	хромовая	хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	дихромовая	дихромат
HMnO ₄	марганцовая	перманганат

Занятие № 5. ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

5.1. Цель и задачи работы: изучить метод объемного анализа растворов (титрование) при определении временной жесткости водопроводной воды. Научиться производить расчеты по концентрации электролитов и жесткости воды.

5.2. Теоретические сведения

5.2.1. Способы выражения концентрации растворов

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

Способ выражения концентрации		Формула
Название и определение	Обозначения и единица измерения	
Массовая доля – число граммов растворенного вещества в 100 г раствора	$\omega, \%$	$\omega = \frac{m_1}{m_2} 100\%$
Молярная – число моль растворенного вещества в 1 литре раствора	$C_m, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$C_m = \frac{m_1}{M \cdot V}$
Молярная концентрация эквивалента (нормальная) – число моль эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора	$C_n, \frac{\text{моль экв}}{\text{л}}$	$C_n = \frac{m_1}{M_{\text{экв}} \cdot V}$
Титр раствора – число граммов растворенного вещества, содержащихся в 1 мл раствора	$T, \frac{\text{г}}{\text{мл}}$	$T = \frac{m_1}{V \cdot 1000}$
Моляльная – число моль растворенного вещества в 1 кг растворителя	$C_m, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	$C_m = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_3}$

$$T = \frac{\omega \rho}{100} = \frac{C_m \cdot M}{1000} = \frac{C_n \cdot M_{\text{экв}}}{1000}, \text{ где}$$

m_1 – масса растворенного вещества, г

m_2 – масса раствора, г

m_3 – масса растворителя, г

V – объем раствора, л

M – молярная масса, г/моль

$M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалентов, г/моль экв

ρ – плотность раствора, г/см³ (г/мл)

ω – массовая доля, %

Основные понятия химии и единицы их измерения в системе СИ

1. Основная единица измерения количества вещества - моль. Моль - количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода C^{12} , то есть $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц/моль

2. Молярная масса - масса 1 моль вещества. Обозначение M , единицы измерения г/моль.

Например: $M_{H_2O} = 18 \text{ г/моль}$, $M_{NaOH} = 40 \text{ г/моль}$, $M_{HNO_3} = 63 \text{ г/моль}$,

3. Эквивалент - реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

4. Молярная масса эквивалентов – масса 1 моль эквивалентов, содержащая $6,027 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Обозначение $M_{\text{ЭКВ}}$, единицы измерения г/моль (или г/моль экв).

Молярная масса - это абсолютная константа индивидуального вещества. Молярная масса эквивалента - константа вещества в конкретной реакции.

Ниже приведены формулы для вычисления молярных масс эквивалентов сложных веществ:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{оксида}) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{число атомов элемента} \times \text{валентность элемента}}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{основность кислоты}}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{\text{кислотность основания}}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{\text{число атомов металла} \times \text{валентность металла}}$$

где: M - молярная масса соединения

Основность кислоты определяется числом ионов водорода, которое отдает молекула кислоты, реагируя с основанием.

Количество гидроксильных групп в молекуле основания определяет его *кислотность*.

Примеры расчетов:

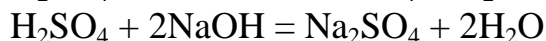
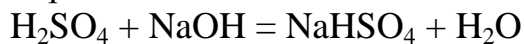
$$M_{\text{ЭКВ}}(Al_2O_3) = \frac{M(\text{оксид})}{2 \cdot 3} = \frac{102}{6} = 17(\text{г/моль экв})$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(H_2SeO_4) = \frac{M(\text{кислота})}{2} = \frac{145}{2} = 72,5(\text{г/моль экв})$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{M_{(\text{основания})}}{2} = \frac{74}{2} = 37 (\text{г} / \text{моль экв})$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M_{(\text{соли})}}{2 \cdot 3} = \frac{400}{6} = 66,67 (\text{г} / \text{моль экв})$$

Молярная масса эквивалента одного и того же вещества зависит от течения реакции:



В первом случае эквивалентная масса H_2SO_4 равна ее молярной массе, во втором - половине молярной массы, так как в первом случае в реакции принимает участие один атом водорода, а во втором два атома водорода

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{1} = \frac{98}{1} = 98 (\text{г} / \text{моль экв})$$

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}}{2} = \frac{98}{2} = 49 (\text{г} / \text{моль экв})$$

Раствор, содержащий в одном литре один моль растворенного вещества, называется одномолярным (1,0 М); 0,1 моль – децимолярным (0,1 М); 0,01 моль – сантимольным (0,01М).

Раствор, содержащий в одном литре один моль эквивалентов растворенного вещества, называется однонормальным (1,0 н.); 0,1 моль эквивалента – децинормальным (0,1 н.); 0,01 моль эквивалента – сантинормальным (0,01 н.).

Растворы различной концентрации реагируют в объемах обратно пропорциональных их нормальным концентрациям (закон эквивалентов для растворов):

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{н2}}{C_{н1}}$$

Если концентрация растворов невелика, например, концентрация солей в природных водах, то вместо эквивалентной концентрации в растворах используют тысячную долю ее – миллиэквивалент (мэкв/л).

Концентрация в миллимолях эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на литр воды называется жесткостью воды, таким образом:

$$Ж = C_{н} \cdot 1000 (\text{ммоль экв} / \text{л})$$

Примеры решения задач по теме «Концентрация растворов»

Задача 1. Какую массу воды и массу соли надо взять для приготовления 40 кг раствора с массовой долей сульфата натрия 12 %?

Решение:

исходя из формулы $\omega = \frac{m_1}{m_2} 100\%$, определим массу сульфата натрия:

$$m_1 = \frac{\omega \cdot m_2}{100\%}; \quad m_1 = \frac{12\% \cdot 40}{100\%} = 4,8 \text{ кг } \text{Na}_2\text{SO}_4$$

Масса воды равна $m_2 - m_1 = 40 - 4,8 = 35,2$ кг H_2O

Ответ: для приготовления 40 кг раствора с массовой долей 12% необходимо взять 4,8 кг сульфата натрия и 35,2 кг воды.

Задача 2. Сколько граммов соды Na_2CO_3 содержится в 500 мл 0,25 н. раствора?

Решение:

1) Массу соды определяем по формуле нормальной концентрации:

$$C_n = \frac{m_1}{M_{\text{экв}} \cdot V}; \quad m_1 = C_n \cdot M_{\text{экв}} \cdot V$$

2) Молярную массу эквивалентов соды рассчитаем по формуле:

$$M_{\text{экв}}(\text{соли}) = \frac{M_{(\text{соли})}}{\text{число атомов металла} \times \text{валентность металла}}$$

где: $M_{(\text{соли})} = M_{Na_2CO_3} = 23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 = 106$ (г/моль),

$$M_{\text{экв}}(Na_2CO_3) = \frac{106}{2 \cdot 1} = 53 \text{ (г/моль экв)}$$

масса соды: $m_1 = 0,25 \cdot 53 \cdot 0,5 = 6,625$ г.

Ответ: в 500 мл 0,25 н. раствора содержится 6,625 г Na_2CO_3 .

Задача 3. Определите массовую долю H_3PO_4 в 2 н. растворе плотностью 1,32 г/мл.

Решение:

Массовую долю H_3PO_4 определяем исходя из формулы, связывающей массовую долю с эквивалентной концентрацией:

$$T = \frac{\omega \rho}{100} = \frac{C_n \cdot M_{\text{экв}}}{1000}; \quad \omega = \frac{C_n \cdot M_{\text{экв}} \cdot 100}{\rho \cdot 1000};$$

где $M_{\text{экв}}(H_3PO_4) = \frac{M_{H_3PO_4}}{\text{основность кислоты}} = \frac{98}{3} = 32,7$ (г/моль экв);

$$\omega = \frac{C_n \cdot M_{\text{экв}} \cdot 100}{\rho \cdot 1000} = \frac{2 \cdot 32,7 \cdot 100}{1,32 \cdot 1000} = 4,95\%$$

Ответ: массовая доля H_3PO_4 в 2 н. растворе, плотностью 1,32 г/мл равна 4,95 %.

Задача 4. Какова молярная концентрация 20 % раствора соляной кислоты ($\rho = 1,10$ г/мл)?

Решение:

Исходя из формулы:

$$T = \frac{\omega \rho}{100} = \frac{C_m \cdot M}{1000}$$

находим: $C_m = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 1000}{M \cdot 100} = \frac{20 \cdot 1,10 \cdot 1000}{36,5 \cdot 100} = 6,03$ (моль/л)

Ответ: $C_m = 6,03$ моль/л.

Задача 5. Какую массу карбоната натрия надо добавить к 7 л воды, чтобы устранить общую жесткость воды, равную 7,5 ммоль экв/л?

Решение:

$$Ж(H_2O) = \frac{\nu_{\text{солей жесткости}}}{V(H_2O)} \left(\frac{\text{ммоль экв}}{\text{л}} \right)$$

$$\nu(\text{солей жесткости}) = Ж \cdot V(H_2O) = 7,5 \cdot 7 = 52,5 \text{ ммоль экв} = 0,0525 \text{ моль экв}$$

Согласно закону эквивалентов:

$$\nu_{\text{экв}}(Na_2CO_3) = \nu_{\text{экв}}(\text{солей жесткости}) = 0,0525 \text{ моль экв.}$$

$$\nu = \frac{m}{M_{\text{э}}} ; M_{\text{э}}(Na_2CO_3) = \frac{M}{n \cdot B} = \frac{106}{2 \cdot 1} = 53 \frac{\text{г}}{\text{моль экв}}$$

$$m(Na_2CO_3) = \nu(Na_2CO_3) \cdot M_{\text{э}}(Na_2CO_3) = 0,0525 \cdot 53 = 2,7825 \approx 2,78 \text{ г}$$

Ответ: для устранения общей жесткости воды надо добавить 2,78 г карбоната натрия.

5.3. Жесткость природных вод и ее устранение

Природная вода, содержащая большое количество растворенных солей кальция, магния и железа, называется жесткой. Различают общую, временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную) жесткость.

Общей жесткостью называется суммарная концентрация ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} в воде, выраженная в моль экв/л. Общая жесткость воды равна сумме постоянной и временной жесткости.

Временной жесткостью называется часть общей жесткости, удаляющаяся кипячением воды при атмосферном давлении в течение определенного времени. Она равна разности между общей и постоянной жесткостью. Временную жесткость называют также карбонатной жесткостью, так как она обусловлена наличием гидрокарбонатов кальция и магния.

Постоянной жесткостью называется часть общей жесткости, которая не удаляется при кипячении воды при атмосферном давлении в течение определенного времени. Постоянную жесткость воды называют также некарбонатной жесткостью, так как она обусловлена наличием сульфатов и хлоридов кальция, магния и железа.

По величине жесткости воду делят на 6 классов.

Таблица 1. Классы жесткости воды

Классы	Жесткость воды (ммоль экв/л)
1 – очень мягкая	0 – 1,5
2 – мягкая	1,5 – 3,0
3 – средней жесткости	3,0 – 4,5
4 – довольно жесткая	4,5 – 6,0
5 – жесткая	6,0 – 10,0
6 – очень жесткая	свыше 10,0

Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется ее умягчением.

Существующие способы умягчения можно разделить на 3 группы:

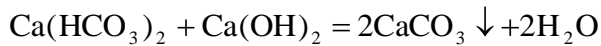
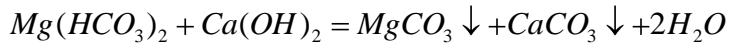
- термическое умягчение воды;
- реагентные методы умягчения воды;
- умягчение воды методом обмена ионов.

Для устранения **временной жесткости** воды применяют

- термическое умягчение (кипячение):

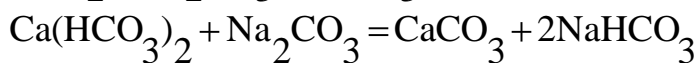
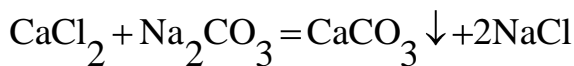
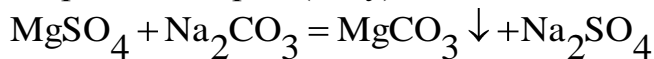


- реагентное умягчение гашеной известью:

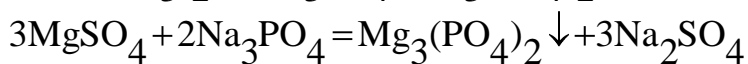
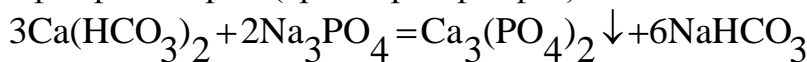


Для устранения **общей жесткости** методом осаждения используют

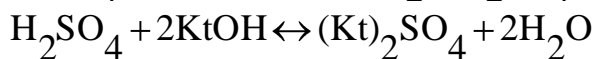
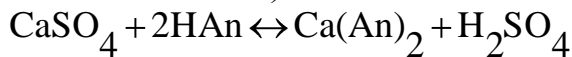
- карбонат натрия (соду):



- фосфат натрия (тринатрийфосфат):



В последнее время для очистки воды стали широко применять иониты (ионообменные смолы):



Обменная емкость катионита(ϵ) определяется из соотношения:

$$\epsilon = \frac{Ж \cdot V}{m},$$

где V – объем воды, пропущенной через катионит, л,

m – масса катионита, г.

Обменная емкость выражается в мольэкв/г.

Общая жесткость воды может быть рассчитана по формуле:

$$Ж = \frac{m_1}{M_{\text{экв}1} \cdot V} + \frac{m_2}{M_{\text{экв}2} \cdot V} + \frac{m_3}{M_{\text{экв}3} \cdot V} \quad (\text{ммоль экв/л}),$$

где: m_1, m_2, m_3 – массы содержащихся в воде катионов кальция, магния и железа или соответствующих им солей, мг;

$M_{\text{экв}1}, M_{\text{экв}2}, M_{\text{экв}3}$ – молярные массы эквивалентов металлов или соответствующих им солей, г/моль экв;

V – объем воды, л.

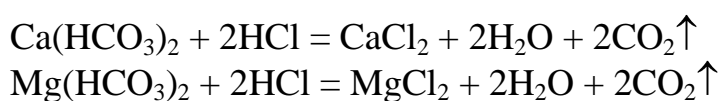
Лабораторная работа.

5.4. Объекты и средства исследования: стандартный раствор хлороводородной (соляной) кислоты (0,1 н.), раствор метилоранжа, бюретка на 50 или 100 мл, колба коническая емкостью 250 мл, колба мерная емкостью 100 мл, коническая воронка.

5.5. Программа работы

Временную жесткость воды определяют титрованием анализируемой воды раствором соляной кислоты с установленной нормальностью.

Титрование – один из методов химического анализа. В основе процесса титрования соляной кислотой водопроводной воды с солями жесткости лежат реакции:



Вещества реагируют в эквивалентных количествах. Точка эквивалентности определяется с помощью индикатора метилоранжа. Метилоранж в щелочном растворе окрашивается в желтый цвет, в кислом – в розовый, в нейтральном – в золотисто-оранжевый.

1. Наполните бюретку стандартным раствором соляной кислоты (0,1 н.) и приведите ее в рабочее положение (удалите пузырек воздуха из оттянутого капилляра, установите нижний край мениска на нуль).

2. Налейте в мерную колбу 100 мл водопроводной воды.

3. Отмеренный объем воды (100 мл) перелейте в коническую колбу для титрования и добавьте 2-3 капли индикатора метилоранжа.

4. Установите колбу с отмеренным количеством воды под бюретку и приливайте по каплям стандартный раствор соляной кислоты до появления золотисто-оранжевого окрашивания. При титровании жидкость необходимо все время взбалтывать.

5. Заметьте и запишите количество миллилитров соляной кислоты, налитой из бюретки. Титрование повторяют 2 - 3 раза.

6. Зная средний объем титрованного раствора соляной кислоты, рассчитайте жесткость воды. Результаты запишите в таблицу 2.

Таблица 2. Расчетно-экспериментальные данные.

Объем воды $V_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мл}$	Объем 0,1 н. раствора HCl $V_{\text{HCl}}, \text{мл}$			$V_{\text{ср. HCl}}, \text{мл}$	$C_{\text{Hж}}$ $\frac{\text{моль экв}}{\text{л}}$	Жесткость воды, Ж, $\frac{\text{ммоль экв}}{\text{л}}$
	1	2	3			

Определяем концентрацию солей, дающих временную жесткость (гидрокарбонатов кальция и магния $C_{нж}$).

$$\frac{V_{H_2O}}{V_{cp.HCl}} = \frac{C_{нHCl}}{C_{нж}}$$

$$C_{нж} = \frac{V_{cp.HCl} \cdot C_{нHCl}}{V_{H_2O}} \text{ (моль экв / л)}$$

$$Ж = C_{нж} \cdot 1000 \text{ (ммоль экв/л)}$$

5.6. Контрольные вопросы

5.7.1. Решите следующую задачу, соответствующую вашему варианту (см. таблицу). Навеску соли массой А растворили в воде массой В. При этом образовался раствор с массовой долей соли С. В таблице представлены две величины из трех. Найдите неизвестную величину. Ответ округлите с точностью до целых.

Номер варианта	А	В	С
	Масса соли, г	Масса воды, г	Массовая доля соли, %
1	2	30	
2	3		4,76
3		90	4,26
4	5	120	
5	6		3,85
6		30	11,76
7	5	60	
8	6		6,25
9		120	5,51
10	8	150	
11	6		16,67
12		60	10,45
13	8	90	
14	9		6,98
15		150	6,25
16	8	30	
17	9		13,04
18		90	10,00
19	11	120	

20	12		7,41
21		30	25,00
22	11	60	
23	12		11,76
24		120	9,77
25	14	150	
26	12		28,57
27		60	17,81
28	14	90	
29	15		11,11
30		150	9,64

5.7.2. Решите следующую задачу, соответствующую вашему варианту (см. таблицу). Имеется раствор вещества А с известной плотностью В. В таблице приводится один из способов выражения концентрации данного раствора (С, D, E, F). Рассчитайте остальные.

№ п/п	А	В	С	Д	Е	F
	Формула	Плотность, г/мл	Массовая доля, %	Молярная концентрация, моль/л	Молярная концентрация эквивалента, моль экв/л	Титр, г/мл
1	AgNO ₃	1,088	10			
2	AlCl ₃	1,071		0,6405		
3	CuSO ₄	1,107			1,387	
4	BaBr ₂	1,016				0,0203
5	H ₂ SO ₄	1,045	7			
6	CaCl ₂	1,177		2,121		
7	HCl	1,160			10,22	
8	K ₂ CO ₃	1,110				0,1332
9	HNO ₃	1,330	53			
10	Al ₂ (SO ₄) ₃	1,061		0,1859		
11	KOH	1,330			8,050	
12	H ₃ PO ₄	1,550				1,130
13	FeSO ₄	1,008	1			
14	NaCl	1,100		2,636		
15	Ba(NO ₃) ₂	1,032			0,3158	
16	NaOH	1,400				0,5180
17	K ₂ Cr ₂ O ₇	1,034	5			
18	FeCl ₃	1,182		1,457		
19	H ₃ PO ₄	1,140			8,400	
20	H ₂ SO ₄	1,350				0,6110
21	MgSO ₄	1,219	20			
22	Ca(NO ₃) ₂	1,077		0,6564		

23	ZnSO ₄	1,040			0,2578	
24	HCl	1,065				0,1438
25	NH ₄ Cl	1,034	12			
26	CsCl	1,098		0,7828		
27	H ₂ SO ₄	1,500			18,40	
28	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,050				0,0630
29	Cu(NO ₃) ₂	1,069	8			
30	CH ₃ COOH	1,026		3,417		

5.7.3. Задачи для самостоятельного решения.

1. Вычислить молярную и нормальную концентрацию 48 % раствора азотной кислоты, имеющего плотность 1,298 г/мл. Сколько миллилитров этого раствора потребуется для нейтрализации 20 мл 6 н. раствора гидроксида натрия?

2. Определите массовую долю серной кислоты в растворе, если к 1 л 20% кислоты (плотность 1,139 г/мл) добавить 1 л воды?

3. На нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего в одном литре 12 г щелочи, было израсходовано 24 мл 0,25 н. раствора кислоты. Рассчитайте молярную массу эквивалентов щелочи.

4. Сколько моль содержит 0,5 л 0,03 М раствора сульфата меди?

5. На титрование 25 мл раствора гидроксида калия расходуется 23,25 мл соляной кислоты ($T_{\text{HCl}} = 0,007352$ г/мл). Найти нормальную концентрацию раствора гидроксида калия.

6. В 1 литре раствора серной кислоты содержится 49 г H₂SO₄. Рассчитайте молярную концентрацию данного раствора серной кислоты.

7. Рассчитайте молярную и нормальную концентрацию раствора, если в 1 литре его содержится 20 г гидроксида натрия.

8. Определите массовую долю вещества в растворе, содержащем в 140 г воды 20 г сахара.

9. Сколько граммов иода и спирта надо взять для приготовления 300г 10% раствора?

10. Сколько граммов хлорида железа (III) необходимо для приготовления 2 л 0,5 н. раствора?

11. Вычислить молярную концентрацию раствора, в 0,04 л которого содержится 1,74 г сульфата калия.

12. Какая масса серной кислоты содержится в 1 литре 5 н. раствора?

13. Какую массу соли и воды необходимо взять для приготовления 30 кг раствора с массовой долей соли 15%?

14. Рассчитайте массу хлорида калия, необходимую для приготовления 300 мл 0,15 М раствора.

15. Вычислить титр 0,25 М раствора серной кислоты.

16. Чему равен титр 0,2 н. раствора азотной кислоты.

17. Рассчитайте титр раствора, содержащего 30 г сульфида калия в 300 мл раствора.

18. Водный раствор содержит 577 г серной кислоты в 1 литре, плотность раствора 1,335 г/мл. Определить массовую долю серной кислоты.

19. Вычислить молярную концентрацию 15% раствора сульфата меди, плотность которого 1,107 г/мл.

20. Вычислить массовую долю 2 н. раствора гидроксида натрия плотностью 1,08 г/мл.

21. Плотность 1,4 М раствора серной кислоты составляет 1,085 г/мл. Вычислить массовую долю серной кислоты в данном растворе.

22. Определить объем воды (мл) и массу нитрата калия (г), необходимые для приготовления 400 г 20 % раствора?

23. Рассчитайте титр 2 М раствора сульфата меди.

24. В каком объеме воды (мл) необходимо растворить 50 г бромида калия для получения 10 % раствора?

25. Определите массовую долю фосфорной кислоты в 2 н. растворе, плотностью 1,32 г/мл.

26. Вычислить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) 10 % раствора сульфата меди, плотность которого равна 1,107 г/мл.

27. Рассчитайте массовую долю фосфорной кислоты в 6,6 М растворе, плотностью 1,32 г/мл.

28. Вычислите молярную и нормальную концентрацию 16 % раствора хлорида алюминия плотностью 1,149 г/мл.

29. Определите молярную концентрацию раствора, полученного при растворении 42,6 г сульфата натрия в 300 г воды, если плотность полученного раствора равна 1,12 г/мл.

30. Определите молярную концентрацию и нормальность 30 % раствора серной кислоты, имеющего плотность 1,204 г/мл.

31. Определите молярную концентрацию и нормальность 47,7 % раствора фосфорной кислоты, плотность которого равна 1,315 г/мл.

32. Определите массовую долю соляной кислоты в 8 М растворе плотностью 1,23 г/мл.

33. Вычислите, какие массы 60 % раствора хлорида натрия и воды потребуются для приготовления 3 кг 10 % раствора.

34. Смешано 200 г 5 % раствора и 100 г 10 % раствора одного и того же вещества. Определите массовую долю вещества в полученном растворе.

35. Какой объем раствора серной кислоты плотностью 1,8 г/мл с массовой долей H_2SO_4 88 % надо взять для приготовления раствора кислоты объемом 20 мл и плотностью 1,3 г/мл с массовой долей серной кислоты 40 %?

36. Определить объем аммиака (условия нормальные), который необходимо растворить в 249 г воды для получения 35 % раствора гидроксида аммония.

37. Определить массовую долю сульфата железа (II) в растворе, полученном растворением 41,7 г железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 258,3 г воды.

38. Определить молярную концентрацию раствора, полученного при смешении 200 мл 8 М и 300 мл 2 М растворов серной кислоты.
39. Определить массовую долю 8 М раствора соляной кислоты, плотность которого равна 1,23 г/мл.
40. Смешано 100 г 8 % и 300 г 5 % раствора одного и того же вещества. Определить массовую долю вещества в полученном растворе.
41. В лаборатории имеется раствор с массовой долей гидроксида натрия 30 %, плотность которого 1,33 г/мл. Какой объем этого раствора надо взять для приготовления раствора объемом 250 мл с массовой долей гидроксида натрия 14 % и плотностью 1,15 г/мл?
42. К раствору массой 400 г, массовая доля соли в которой составляет 20 %, прилили 100 мл воды. Приняв плотность воды равной 1,0 г/мл, определить массовую долю соли в полученном растворе.
43. Какую массу раствора с массовой долей карбоната калия 40 % надо прибавить к воде массой 500 г для получения раствора с массовой долей K_2CO_3 5 %?
44. Сколько граммов $CuSO_4$ содержится в 10,0 мл 0,2 М раствора? Какова нормальность этого раствора?
45. Сколько граммов $BaCl_2$ содержится в 25,0 мл 0,5 н. раствора? Каков его титр?
46. Вычислить массовую долю вещества в растворе, полученном растворением 50 г вещества в 1,5 л воды.
47. Сколько миллилитров 60 % раствора серной кислоты, плотность которого 1,50 г/мл, нужно взять, чтобы приготовить 5,0 л 12% раствора, плотность которого 1,08 г/мл?
48. Сколько миллилитров 30 % раствора гидроксида калия, плотность которого 1,29 г/мл, нужно взять, чтобы приготовить 3,0 л 0,50 М раствора?
49. Сколько миллилитров 70 % раствора нитрата калия, плотность которого 1,6 г/мл, нужно взять, чтобы приготовить 0,5 л 0,2 н. раствора?
50. До какого объема нужно разбавить 20,0 мл 20 % раствора хлорида меди (II), плотность которого 1,20 г/мл, чтобы получить 0,05 М раствор?
51. Сколько воды нужно прибавить к 25,0 мл 40 % раствора гидроксида калия, плотность которого 1,41 г/мл, чтобы получить 2 % раствор?
52. К 500 мл раствора соляной кислоты, плотность которого 1,1 г/мл, прибавили 2,50 л воды, после чего раствор стал 4%. Вычислить массовую долю HCl в исходном растворе.
53. Сколько миллилитров 1,5 н. раствора некоторого вещества нужно прибавить к 2 л 0,1 н. раствора того же вещества, чтобы получить 0,2 н. раствор?
54. Вычислить молярную концентрацию 10 % раствора азотной кислоты, плотность которого 1,056 г/мл.
55. Вычислить молярную концентрацию 20 % раствора хлорида цинка, плотность которого 1,186 г/мл.
56. К 20,0 мл 16 % раствора сульфата марганца (II), плотность которого 1,17 г/мл, прибавили 20,0 мл 10 % раствора гидроксида калия, плотность

которого 1,08 г/мл. Какое вещество взято в избытке и сколько граммов его останется после реакции?

57. К 10 мл 12,8 % раствора хлорида бария, плотность которого 1,12 г/мл, прибавлен избыток раствора сульфата натрия, в результате чего выпал осадок сульфата бария. Вычислить массу осадка.

58. Сколько миллилитров 0,2 М раствора Na_2CO_3 требуется для реакции с 50,0 мл 0,5 М раствора CaCl_2 ?

59. Для реакции с FeCl_3 , содержащимся в 25 мл 2,0 М раствора, взято 100 мл 1,0 М раствора KOH . Какое вещество взято в избытке.

60. Сколько миллилитров 0,50 н. раствора щелочи требуется, чтобы осадить в виде $\text{Cu}(\text{OH})_2$ всю медь, содержащуюся в 15 мл 1,2 н. раствора CuCl_2 ?

61. Какой объем раствора с массовой долей карбоната натрия 15% (плотность 1,16 г/мл) надо взять для приготовления раствора 0,45 М карбоната натрия объемом 120 мл?

62. К раствору 3,5 М хлорида аммония объемом 30 мл и плотностью 1,05 г/мл прилили 40 мл воды (плотность воды 1,00 г/мл). Определите массовую долю соли в полученном растворе.

63. Сколько мл 25% раствора серной кислоты ($\rho = 1,18$ г/мл) следует взять для приготовления 250 мл 1 М раствора?

64. Сколько мл раствора хлороводородной кислоты с массовой долей HCl 30 % ($\rho = 1,15$ г/мл) необходимо для приготовления 500 мл 1М раствора?

65. Сколько мл воды следует добавить к 361,1 мл 12 % раствора нитрата серебра ($\rho = 1,108$ г/мл), чтобы приготовить 5 % раствор?

66. В каком объеме воды необходимо растворить 57,4 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, чтобы приготовить 8 % раствор сульфата цинка?

67. Сколько граммов хлорида натрия следует добавить к 200 г 8 % раствора хлорида натрия, чтобы приготовить 18 % раствор?

68. Определите массовую долю HCl в растворе, полученном при растворении 33,6 л хлороводорода (н.у.) в 712,2 мл 5 % раствора соляной кислоты ($\rho = 1,025$ г/мл).

69. Определите массовую долю соли в растворе, полученном после полного растворения 125 г медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в 250 г 5 % раствора сульфата меди (II).

70. Сколько граммов фосфата натрия надо добавить к 6 л воды, чтобы устранить общую жесткость, равную 6,7 ммоль экв/л?

71. Вычислить временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатами, содержащимся в 100 мл этой воды, потребовалось 15 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

72. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат магния, равна 1,625 ммоль экв/л. Определите массу гидрокарбоната магния в 1 л воды.

73. На осаждение карбонатов из 500 мл воды израсходовали 0,53 г соды (карбоната натрия). Определить жесткость воды.

74. Определить жесткость воды, в 20 л которой содержится 4,44 г хлорида кальция.

75. Сколько граммов гидроксида кальция необходимо прибавить к 1000 л воды, чтобы удалить временную жесткость, равную 2,86 ммоль экв/л?

76. Вычислить временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатами, содержащимся в 100 мл этой воды, потребовалось 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

77. Чему равна временная жесткость воды, в 1 л которой содержится 0,146 г гидрокарбоната магния?

78. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна 1,785 ммоль экв/л. Определите массу гидрокарбоната кальция в 1 л воды.

79. Сколько граммов карбоната натрия надо добавить к 5 л воды, чтобы устранить общую жесткость, равную 4,6 ммоль экв/л?

80. В 1 литре воды содержится 38 мг ионов Mg^{2+} и 108 мг ионов Ca^{2+} . Вычислить общую жесткость воды.

81. При осаждении гидрокарбонатов из 1 л воды израсходовали 0,37 г гашеной извести (гидроксида кальция). Определить временную жесткость воды.

82. При осаждении карбонатов из 1 л воды израсходовали 0,265 г соды (карбоната натрия). Определите жесткость воды.

83. Определите жесткость воды, в 5 л которой содержится 2,22 мг хлорида кальция.

84. Найдите временную жесткость воды, если на титрование 0,1 л образца воды, содержащей гидрокарбонат магния, израсходовано 7,2 мл 0,13 н. соляной кислоты.

85. Чему равна жесткость воды, содержащей 0,005 моль/л хлорида кальция?

86. Жесткость некоторого образца воды обуславливается только гидрокарбонатом железа(II). При кипячении 0,25 л такой воды в осадок выпадает 4 мг карбоната железа(II). Чему равна жесткость воды?

87. Чему равна жесткость воды, содержащей 0,006 моль/л хлорида магния?

88. Чему равна жесткость воды, содержащей 0,010 моль/л хлорида железа (III)?

89. Найдите временную жесткость воды, если на титрование 0,1 л образца воды, содержащей гидрокарбонат кальция, израсходовано 8,2 мл 0,15 н. соляной кислоты.

90. В 1 литре воды содержится 48 мг ионов Mg^{2+} , 120 мг ионов Ca^{2+} и 56 мг ионов Fe^{3+} . Вычислить общую жесткость воды.

Занятие № 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

Лабораторная работа.

6.1. Цель работы: выполнение калориметрических измерений и термодинамических расчетов, связанных с энергетикой химических реакций.

6.2. Объекты и средства исследования: калориметр, термометр, мешалка с электроприводом, коническая воронка, 1 М растворы хлористоводородной кислоты и гидроксида натрия.

6.3. Программа работы.

6.3.1. Взвесить сухой калориметрический стакан (с точностью до 0,1 г).

6.3.2. Собрать калориметрическую установку (рис.1) и через воронку налить в сосуд 75 мл 1 М раствора щелочи; записать температуру раствора щелочи $T_{щ}$ с точностью до 0,1 К.

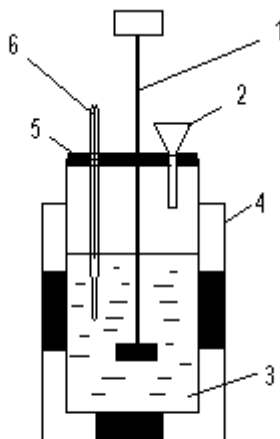


Рис. 1. Калориметрическая установка: 1- мешалка; 2-воронка; 3- калориметрический стакан; 4- наружный сосуд; 5- крышка; 6- термометр.

6.3.3. Налить в мерный цилиндр такой же объем 1 М раствора кислоты и измерить температуру раствора T_k с той же точностью. Начальная температура смеси кислоты и щелочи T_1 – среднее арифметическое от $T_{щ}$ и T_k .

6.3.4. При работающей мешалке через воронку быстро влить кислоту в калориметрический стакан и отметить самую высокую температуру T_2 , которую покажет термометр после сливания растворов.

6.3.5. Данные опыта свести в таблицу 1.

Таблица 1.

Масса калориметрического стакана, m_1 , г	Суммарный объем жидкости в стакане, V, мл	Температура, К				
		$T_{щ}$	T_k	T_1	T_2	$\Delta T = T_2 - T_1$

6.3.6. По полученным данным определить:

а) разницу температур ΔT

б) массу жидкости в калориметрическом стакане, m_2 (при расчете считать плотность жидкости равной единице)

в) теплоемкость системы

$$\sum C = c_1 m_1 + c_2 m_2, \text{ где}$$

$c_1 = 0,75 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ – удельная теплоемкость стекла,

$c_2 = 4,18 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ – удельная теплоемкость раствора.

г) количество теплоты, выделившееся при реакции:

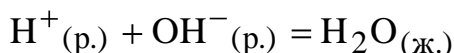
$$q = \sum C(T_2 - T_1)$$

д) число моль нейтрализованной кислоты (щелочи) или число моль полученной воды, (ν)

$$C_{\text{кислоты}} = \frac{\nu}{V}; \nu_{\text{кислоты}} = C_{\text{кислоты}} \cdot V = \nu_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ моль}$$

е) теплоту нейтрализации $\Delta H_{T(\text{практ})}^0 = -\frac{q}{\nu}$ (кДж/моль H_2O)

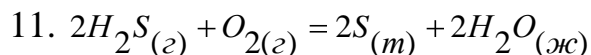
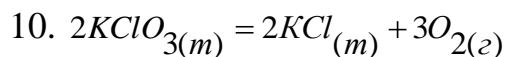
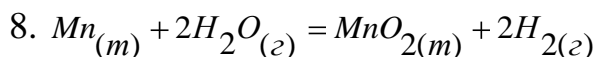
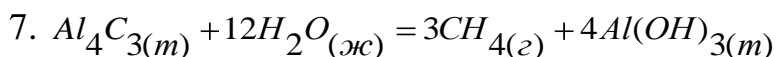
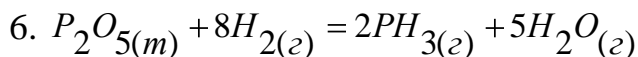
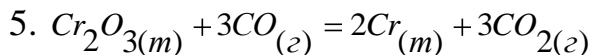
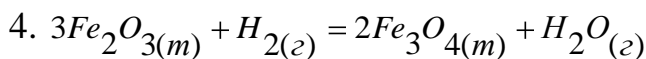
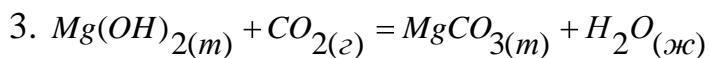
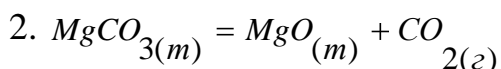
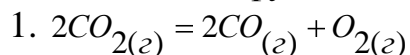
6.3.7. Используя справочные данные, рассчитать теоретическое значение теплоты реакции ($\Delta H_{\text{теор}}^0$)



и относительную ошибку эксперимента, которая не должна превышать 5 %.

6.4. Контрольные вопросы

Установить термодинамическую возможность протекания химического процесса при стандартном состоянии и область температур, при которых протекание химической реакции возможно. Для решения используйте таблицу термодинамических функций веществ.



12. $2CO_{(z)} + 4H_{2(z)} = C_2H_5OH_{(ж)} + H_2O_{(ж)}$
13. $2N_{2(z)} + 6H_2O_{(z)} = 4NH_{3(z)} + 3O_{2(z)}$
14. $MnO_{2(m)} + 2CO_{(z)} = Mn_{(m)} + 2CO_{2(z)}$
15. $2Fe_{(m)} + 3H_2O_{(z)} = Fe_2O_{3(m)} + 3H_{2(z)}$
16. $Al_2O_{3(m)} + 3H_{2(z)} = 2Al_{(m)} + 3H_2O_{(z)}$
17. $4NH_{3(z)} + 5O_{2(z)} = 4NO_{(z)} + 6H_2O_{(z)}$
18. $2H_2S_{(z)} + 3O_{2(z)} = 2SO_{2(z)} + 2H_2O_{(z)}$
19. $2Al_{(m)} + 6H_2O_{(ж)} = 2Al(OH)_{3(m)} + 3H_{2(z)}$
20. $Cu_{(m)} + 2H_2O_{(z)} = Cu(OH)_{2(m)} + H_{2(z)}$
21. $AlF_{3(m)} + 3NaF_{(m)} = Na_3[AlF_6]_{(m)}$
22. $2Pb(NO_3)_{2(m)} = 2PbO_{(m)} + 4NO_{2(z)} + O_{2(z)}$
23. $NH_4NO_{2(m)} = N_{2(z)} + 2H_2O_{(z)}$
24. $N_{2(z)} + 2H_2O_{(z)} = NH_4NO_{2(m)}$
25. $N_2O_{(z)} + 2H_2O_{(z)} = NH_4NO_{3(m)}$
26. $4NH_{3(z)} + 2SO_{2(z)} + O_{2(z)} + 2H_2O_{(z)} = 2(NH_4)_2SO_{4(m)}$
27. $2H_3PO_{4(ж)} + 3CaO_{(ж)} = Ca_3(PO_4)_2_{(ж)} + 3H_2O_{(ж)}$
28. $SnCl_{4(ж)} + 3H_2O_{(ж)} = H_2SnO_{3(m)} + 4HCl_{(z)}$
29. $ZnS_{(m)} + 3O_{2(z)} = ZnO_{(m)} + SO_{2(z)}$
30. $Ni_{(m)} + 4CO_{(z)} = Ni(CO)_{4(ж)}$
31. $2Na_2O_{2(m)} + 2CO_{2(z)} = 2Na_2CO_{3(m)} + O_{2(z)}$
32. $NH_4NO_{3(m)} = N_2O_{(z)} + 2H_2O_{(z)}$
33. $FeO_{(m)} + TiO_{2(m)} = FeTiO_{3(m)}$
34. $CO_{(z)} + Cl_{2(z)} = COCl_{2(z)}$
35. $Ca(OH)_{2(m)} + H_2SO_{4(ж)} = CaSO_{4(m)} + 2H_2O_{(ж)}$
36. $PH_{3(z)} + 2O_{2(z)} = H_3PO_{4(ж)}$
37. $CaH_{2(m)} + 2H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_{2(m)} + 2H_{2(z)}$
38. $FeO_{(m)} + Cr_2O_{3(m)} = Fe(CrO_2)_{2(m)}$
39. $3Cl_{2(z)} + 6KOH_{(m)} = KClO_{3(m)} + 5KCl_{(m)} + 3H_2O_{(ж)}$
40. $2NaF_{(m)} + SiF_{4(z)} = Na_2[SiF_6]_{(m)}$

41. $Al(OH)_{3(m)} + NaOH_{(m)} = NaAlO_{2(m)} + 2H_2O_{(ж)}$
42. $PCl_{5(m)} + 4H_2O_{(ж)} = H_3PO_{4(ж)} + 5HCl_{(г)}$
43. $C_6H_{6(ж)} + HNO_{3(ж)} = C_6H_5NO_{2(ж)} + H_2O_{(ж)}$
44. $BaO_{2(m)} + H_2SO_{4(ж)} = BaSO_{4(m)} + H_2O_{2(ж)}$
45. $CuSO_{4(m)} + H_2S_{(г)} = CuS_{(m)} + H_2SO_{4(ж)}$
46. $ZnO_{(m)} + H_2S_{(г)} = ZnS_{(m)} + H_2O_{(ж)}$
47. $CaC_{2(к)} + 2H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_{2(к)} + C_2H_{2(г)}$
48. $Ca_3N_{2(m)} + 6H_2O_{(ж)} = 3Ca(OH)_{2(m)} + 2NH_{3(г)}$
49. $3Ca(OH)_{2(m)} + P_2O_{5(m)} = Ca_3(PO_4)_{2(m)} + 3H_2O_{(ж)}$
50. $P_2O_{5(m)} + 3CaO_{(m)} = Ca_3(PO_4)_{2(m)}$
51. $SiH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = SiO_{2(m)} + 2H_2O_{(г)}$
52. $TiO_{2(m)} + 2Mg_{(m)} = Ti_{(m)} + 2MgO_{(m)}$
53. $2NO_{2(г)} = N_2O_{4(г)}$
54. $NH_{3(г)} + HNO_{3(ж)} = NH_4NO_{3(m)}$
55. $4FeS_{(m)} + 7O_{2(г)} = 2Fe_2O_{3(m)} + 4SO_{2(г)}$
56. $2CuS_{(m)} + 3O_{2(г)} = 2CuO_{(m)} + 2SO_{2(г)}$
57. $CaO_{(m)} + SiO_{2(m)} = CaSiO_{3(m)}$
58. $H_2SO_{4(ж)} = SO_{3(г)} + H_2O_{(ж)}$
59. $CO_{2(г)} + C_{(графит)} = 2CO_{(г)}$
60. $2PbO_{(m)} + 2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2PbSO_{4(m)}$
61. $2FeO_{(m)} + C_{(графит)} = 2Fe_{(m)} + CO_{2(г)}$
62. $FeO_{(m)} + C_{(графит)} = Fe_{(m)} + CO_{(г)}$
63. $FeO_{(m)} + CO_{(г)} = Fe_{(m)} + CO_{2(г)}$
64. $2Fe_2O_{3(m)} + 3C_{(графит)} = 4Fe_{(m)} + 3CO_{2(г)}$
65. $Fe_2O_{3(m)} + 3CO_{(г)} = 2Fe_{(m)} + 3CO_{2(г)}$
66. $Fe_2O_{3(m)} + 3H_{2(г)} = 2Fe_{(m)} + 3H_2O_{(г)}$
67. $FeO_{(m)} + H_{2(г)} = Fe_{(m)} + H_2O_{(г)}$
68. $Fe_3O_{4(m)} + 2C_{(графит)} = 3Fe_{(m)} + 2CO_{2(г)}$

69. $Fe_3O_{4(m)} + 4C_{(zpa\phi um)} = 3Fe_{(m)} + 4CO_{(z)}$
70. $Fe_3O_{4(m)} + 4CO_{(z)} = 3Fe_{(m)} + 4CO_{2(z)}$
71. $Fe_2O_{3(m)} + 3C_{(zpa\phi um)} = 2Fe_{(m)} + 3CO_{(z)}$
72. $Fe_3O_{4(m)} + 4H_{2(z)} = 3Fe_{(m)} + 4H_2O_{(z)}$
73. $MgO_{(m)} + H_{2(z)} = Mg_{(m)} + H_2O_{(ж)}$
74. $4HCl_{(z)} + O_{2(z)} = 2Cl_{2(z)} + 2H_2O_{(z)}$
75. $PbO_{2(m)} + Pb_{(m)} = 2PbO_{(m)}$
76. $SnO_{2(m)} + Sn_{(m)} = 2SnO_{(m)}$
77. $Cu_{(m)} + ZnO_{(m)} = CuO_{(m)} + Zn_{(m)}$
78. $3Fe_3O_{4(m)} + 8Al_{(m)} = 9Fe_{(m)} + 4Al_2O_{3(m)}$
79. $Fe_2O_{3(m)} + 2Al_{(m)} = 2Fe_{(m)} + Al_2O_{3(m)}$
80. $3FeO_{(m)} + 2Al_{(m)} = 3Fe_{(m)} + Al_2O_{3(m)}$
81. $Pb_{(m)} + CuO_{(m)} = PbO_{(m)} + Cu_{(m)}$
82. $2Na_2SO_{4(m)} = 2Na_2SO_{3(m)} + O_{2(z)}$
83. $TiO_{2(m)} + 2C_{(zpa\phi um)} = Ti_{(m)} + 2CO_{(z)}$
84. $C_2H_{4(z)} + 3O_{2(z)} = 2CO_{2(z)} + 2H_2O_{(z)}$
85. $2CH_3OH_{(ж)} + 3O_{2(z)} = 2CO_{2(z)} + 4H_2O_{(ж)}$
86. $4FeSO_{4(m)} = 2Fe_2O_{3(m)} + 4SO_{2(z)} + O_{2(z)}$
87. $2Cr(OH)_{3(m)} = Cr_2O_{3(m)} + 3H_2O_{(z)}$
88. $SiO_{2(m)} + H_2O_{(ж)} = H_2SiO_{3(m)}$
89. $FeO_{(m)} + CO_{2(z)} = FeCO_{3(m)}$
90. $2AgNO_{3(m)} = 2Ag_{(m)} + 2NO_{2(z)} + O_{2(z)}$
91. $PbO_{(m)} + CO_{(z)} = Pb_{(m)} + CO_{2(z)}$
92. $Cr_2O_{3(m)} + 3C_{(zpa\phi um)} = 2Cr_{(m)} + 3CO_{(z)}$
93. $2Cr_2O_{3(m)} + 3C_{(zpa\phi um)} = 4Cr_{(m)} + 3CO_{2(z)}$
94. $PbO_{2(m)} + CO_{(z)} = PbO_{(m)} + CO_{2(z)}$
95. $PbO_{2(m)} + 2CO_{(z)} = Pb_{(m)} + 2CO_{2(z)}$

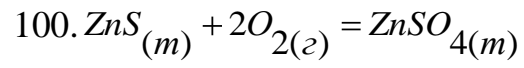
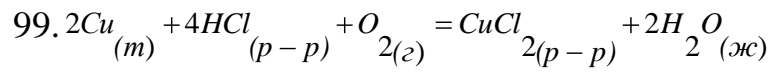
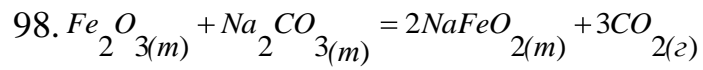
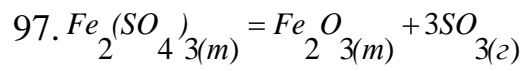
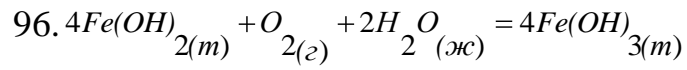


Таблица 2.

Стандартные энтальпии образования (ΔH^0_{298}) и энтропии (S^0_{298})
некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^0_{298},$ кДж моль	$S^0_{298},$ Дж моль · К
Ag _(т)	0	42,6
AgNO _{3(т)}	-124,5	140,9
Al _(т)	0	27,3
Al ₂ O _{3(т)}	-1672,0	50,9
AlF _{3(т)}	-1422,7	63,1
Al ₄ C _{3(т)}	-209,0	89,0
Al(OH) _{3(т)}	-1237,9	81,0
BaO _{2(т)}	-629,7	65,7
BaSO _{4(т)}	-1465,0	132,0
C _(графит)	0	5,7
CH _{4(г)}	-74,8	186,2
C ₂ H _{2 (г)}	226,8	200,8
C ₆ H _{6(ж)}	82,6	269,2
C ₆ H ₅ NO _{2(ж)}	16,0	225,1
C ₂ H _{4 (г)}	52,3	219,5
CH ₃ OH _(ж)	-238,6	126,8
C ₂ H ₅ OH _(ж)	-277,6	160,7
CO _(г)	-110,5	197,5
CO _{2(г)}	-393,5	213,7
COCl _{2(г)}	-214,2	281,0
CaCO _{3(т)}	-1207,0	88,7
CaH _{2(т)}	-182,4	42,1
Ca ₃ N _{2(т)}	-431,8	105,0
CaO _(т)	-635,5	39,7
CaC _{2(т)}	-57,6	67,8
Ca(OH) _{2(т)}	-986,6	76,1
Ca ₃ (PO ₄) _{2(т)}	-4142,0	231,6
CaSiO _{3(т)}	-1599,9	83,9
CaSO _{4(т)}	-1338,0	102,4
Cl _{2(г)}	0	222,9
Cu _(т)	0	32,1
Cu ²⁺	67,0	92,8

Вещество	$\Delta H^0_{298},$ кДж моль	$S^0_{298},$ Дж моль · К
$\text{CuO}_{(т)}$	-149,6	41,2
$\text{Cu(OH)}_{2(т)}$	-450,2	80,4
$\text{CuCl}_{(т)}$	-137,3	87,0
$\text{CuS}_{(к)}$	-49,6	41,3
$\text{CuSO}_{4(т)}$	-753,0	101,8
$\text{CuSO}_{4(т)} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-2279,4	300
$\text{Cr(OH)}_{3(т)}$	-1000,0	80,3
$\text{Cr}_2\text{O}_{3(т)}$	-1140,6	81,2
$\text{Cr}_{(т)}$	0	23,6
$\text{Fe}_{(т)}$	0	26,8
$\text{FeO}_{(т)}$	-264,8	60,8
$\text{Fe}_2\text{O}_{3(т)}$	-812,2	87,4
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(т)}$	-1117,1	146,2
$\text{Fe(OH)}_{2(т)}$	-561,7	88,0
$\text{Fe(OH)}_{3(т)}$	-826,6	105,0
$\text{FeS}_{(т)}$	-100,4	60,3
$\text{FeSO}_{4(т)}$	-929,5	121,0
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(т)}$	-2584,0	282,8
$\text{Fe(CrO}_2)_{2(т)}$	-5,3	140,4
$\text{FeTiO}_{3(т)}$	-1239,0	102,2
$\text{FeCO}_{3(т)}$	-738,2	95,4
$\text{H}_{2(г)}$	0	130,5
$\text{H}^+_{(р)}$	0	0
$\text{HCl}_{(г)}$	-270,7	206,5
Cl^-	-233,6	153,2
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-241,8	188,6
$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-285,8	70,1
$\text{H}_2\text{O}_{2(ж)}$	-187,8	109,5
$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	-210,8	205,7
$\text{HNO}_{2(ж)}$	-79,8	247,3
$\text{HNO}_{3(ж)}$	-129,2	253,1
$\text{H}_2\text{SO}_{4(ж)}$	-814,2	156,9
$\text{H}_2\text{SiO}_{3(т)}$	-1188,7	134,0
H_2SnO_3	-992,2	83,6
$\text{KOH}_{(т)}$	-425,8	79,3
$\text{KCl}_{(т)}$	-435,9	82,6
$\text{KClO}_{3(т)}$	-391,2	143,0
$\text{KClO}_{4(т)}$	-414,8	146,6

Вещество	ΔH_{298}^0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
Mg _(т)	0	28,2
Mg(OH) _{2(т)}	-885,6	60,9
MgCl _{2(т)}	-641,1	89,9
MgCO _{3(т)}	-1060,0	63,4
Mg ₃ N _{2(т)}	-461,1	87,9
MgO _(т)	-601,8	26,9
MnO _{2(т)}	-498,2	51,4
Mn _(т)	0	30,8
N _{2(г)}	0	191,5
NH _{3(г)}	-46,2	192,6
NH ₄ NO _{2(т)}	-256,0	116,8
NH ₄ NO _{3(т)}	-365,4	151,0
N ₂ O _(г)	82,0	219,9
NO _(г)	90,3	210,6
NO _{2(г)}	33,5	240,2
N ₂ O _{4(г)}	9,6	303,8
(NH ₄) ₂ SO _{4(т)}	-1183,9	220,9
NH ₄ Cl _(т)	-314,2	95,8
NaAlO _{2(т)}	-1137,4	67,6
Na ₂ O _{2(т)}	-492,8	91,9
Na ₃ AlF _{6(т)}	-3059,2	228,4
NaCl _(т)	-394,8	69,8
NaClO _{3(тк)}	-365,4	129,7
NaF _(т)	-546,8	49,4
Na ₂ CO _{3(т)}	-1086,8	130,4
Na ₂ SiF _{6(т)}	-2724,6	205,6
Na ₂ SO _{4(т)}	-1342,4	143,2
NaOH _(т)	-409,8	62,2
Ni _(т)	0	29,9
Ni(CO) _{4(ж)}	-579,4	384,5
O _{2(г)}	0	205,0
OH ⁻ _(р)	-230,2	10,9
P ₂ O _{5(т)}	-1492,0	114,5
PCl _{5(ж)}	-443,4	302,9
H ₃ PO _{4(ж)}	-1212,0	106,2
PH _{3(г)}	16,8	202,3
Pb _(т)	0	64,8

Вещество	$\Delta H^0_{298, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$	$S^0_{298, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}$
$\text{PbO}_{(\text{т})}$	-219,3	66,1
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})}$	-429,8	204,1
$\text{PbSO}_{4(\text{т})}$	-878,5	21,2
$\text{PbO}_{2(\text{т})}$	-276,6	74,9
$\text{S}_{(\text{т})}$	0	30,7
$\text{SO}_{2(\text{г})}$	-297,0	248,1
$\text{SO}_{3(\text{г})}$	-395,8	256,7
$\text{SiF}_{4(\text{г})}$	-1614,9	282,6
$\text{SiCl}_{4(\text{ж})}$	-687,8	239,7
$\text{SiH}_{4(\text{г})}$	34,7	204,6
$\text{SiO}_{2(\text{т})}$	-910,0	41,8
$\text{Sn}_{(\text{т})}$	0	51,6
$\text{SnO}_{(\text{т})}$	-286,0	56,5
$\text{SnCl}_{4(\text{ж})}$	-421,7	247,6
$\text{Ti}_{(\text{т})}$	0	30,6
$\text{TiCl}_{4(\text{ж})}$	-804,2	252,4
$\text{TiO}_{2(\text{т})}$	-943,7	50,3
$\text{ZnSO}_{4(\text{т})}$	-936,5	123,8
$\text{ZnO}_{(\text{т})}$	-350,6	43,6
$\text{ZnS}_{(\text{т})}$	-193,2	45,7
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})}$	-456,9	185,5

Занятие № 7. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Лабораторная работа

7.1. Цель работы: определить влияние различных факторов на скорость химической реакции, ознакомиться с методами определения средней скорости реакции, константы скорости, порядка реакции, энергии активации.

7.2. Объекты и средства исследования: 0,1 М растворы тиосульфата натрия и серной кислоты, дистиллированная вода, пробирки, две бюретки, пипетка на 2 мл, термостат, секундомер.

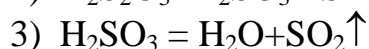
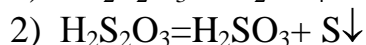
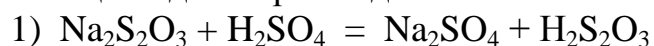
7.3. Программа работы

7.3.1. Исследование кинетики взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой

7.3.1.1. Влияние концентрации на скорость реакции.

В результате реакции между серной кислотой и тиосульфатом натрия образуется сера, выделяющаяся в виде мути.

Реакция идет в три стадии:



Суммарное уравнение:



Самая медленная, скоростьопределяющая стадия – вторая.

Время от начала реакции до момента помутнения (голубоватой опалесценции) зависит от скорости реакции. Это дает возможность судить о средней скорости реакции.

Ход работы.

Приготовить четыре раствора тиосульфата натрия разной концентрации согласно таблице 1. Поочередно к каждому раствору прибавить по 2 мл 0,1 М раствора серной кислоты и измерить время от момента приливания кислоты до момента появления помутнения. Результаты занести в таблицу 1, учитывая что ΔC есть величина постоянная, равная 4×10^{-3} моль/л.

Таблица 1. Расчетно-экспериментальные данные.

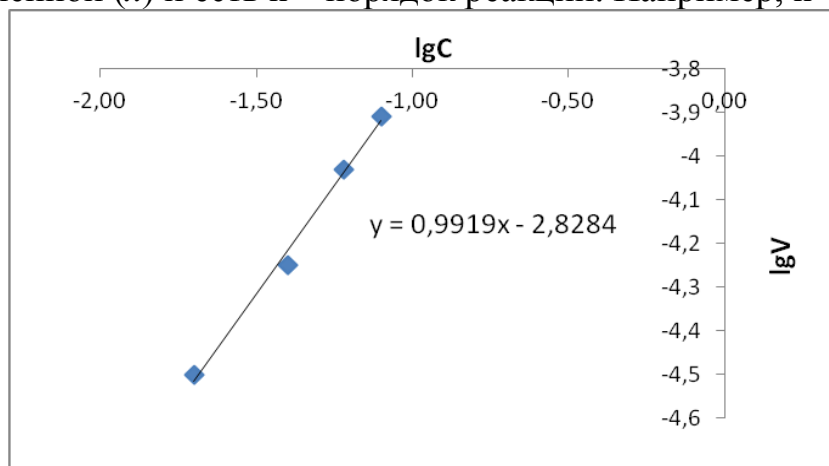
№ опыта	Объем, мл			Концентрация Na ₂ S ₂ O ₃ , моль/л	lg C	Температура				
	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1 М р-р	H ₂ O	H ₂ SO ₄ 0,1М р-р			T ₁ , К			T ₂ , К	
						Время, τ, с	Средняя скорость реакции, V=ΔC/τ, моль/л·с	lg V	Время, τ, с	Средняя скорость реакции, V=ΔC/τ, моль/л·с
1	2	6	2							
2	4	4	2							
3	6	2	2							
4	8	-	2							

На основании полученных данных построить график $\lg V = f(\lg C)$ для определения порядка реакции при температуре $T_1(\text{К})$. Графики строятся вручную на миллиметровой бумаге (способ 1) в соответствующем масштабе или в программе Microsoft Excel 2010 (способ 2).

Для построения графиков в программе Microsoft Excel 2010 необходимо занести исходные данные в электронную таблицу.

	A	B	C
1	$\lg C$	$\lg V$	
2	-1,70	-4,5	
3	-1,40	-4,25	
4	-1,22	-4,03	
5	-1,10	-3,91	
6			
7			

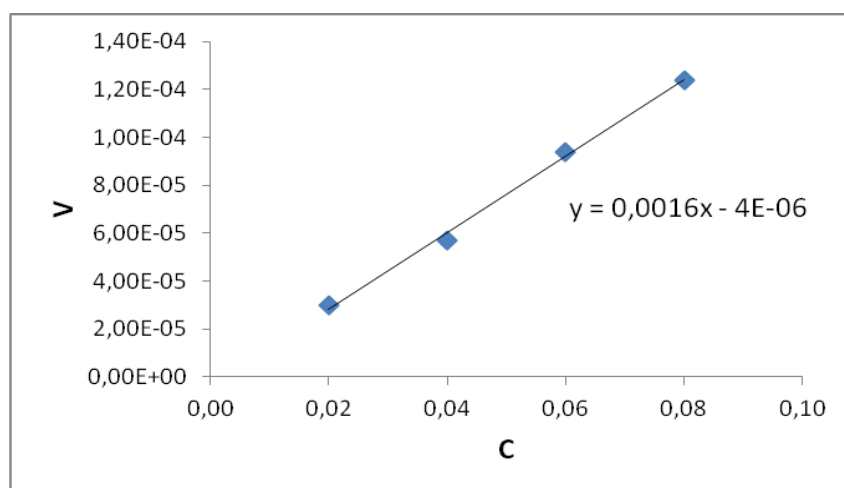
Затем необходимо выделить диапазон ячеек A2:B5 с данными и выбрать в меню **Вставка – Диаграммы – Точечная** и, выделив на графике полученные точки, выбрать в контекстном меню **Добавить линию тренда – Линейная – Показывать уравнение на диаграмме**. В результате получаем график прямолинейной зависимости, в уравнении которой множитель при независимой переменной (x) и есть n – порядок реакции. Например, $n = 0,9919 \approx 1$



Для определения константы скорости реакции k_1 при комнатной температуре следует построить график зависимости $V = f(C)$ также вручную или с помощью программы Microsoft Excel 2010.

Для построения графиков в программе Microsoft Excel 2010 занести исходные данные в электронную таблицу. Обратите внимание, что для столбца скорость (V) необходимо выбрать **формат ячеек экспоненциальный**. В результате получаем график прямолинейной зависимости, в уравнении которой множитель при независимой переменной (x) является константой скорости реакции.

Например, $k = 1,6 \cdot 10^{-3}$



7.3.1.2. Влияние температуры на скорость реакции.

Опыт проводить аналогично предыдущему, но растворы тиосульфата натрия и серной кислоты перед смешением предварительно по отдельности нагреть в термостате при температуре $T_2 = T_1 + 10$ в течение 5 минут.

Результаты записать в таблицу 1 (T_2).

По результатам расчетов и измерений построить график $V = f(C)$ и определить константу скорости реакции k_2 при повышенной температуре (T_2) и температурный коэффициент скорости реакции (γ) по формуле:

$$\gamma = \frac{k_2}{k_1}$$

На основании данных опытов 7.3.1.1. и 7.3.1.2. рассчитывают энергию активации реакции $E_{\text{акт.}}$ по формуле:

$$E_{\text{акт.}} = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}$$

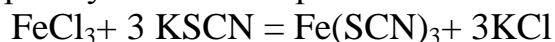
где $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;
 T_1 и T_2 - температура, К ;

k_1 и k_2 - константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно, c^{-1} .

Сделать выводы по проделанной работе о влиянии различных факторов на скорость химической реакции.

7.3.2. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

При взаимодействии хлорного железа с тиоцианатом калия появляющаяся красная окраска раствора обусловлена образованием тиоцианата железа(III):



Изменяя концентрации участвующих в реакции веществ, можно по изменению окраски судить о направлении смещения химического равновесия.

Программа работы

7.3.2.1. К 20 мл дистиллированной воды добавить две капли раствора хлорида железа(III) и две капли раствора тиоцианата калия.

7.3.2.2. Окрашенный раствор разлить поровну в три пробирки. Первую пробирку оставить для сравнения, во вторую добавить несколько капель раствора KSCN, в третью – кристаллический KCl. Перемешать растворы в пробирках. Сравнить окраску растворов в этих двух пробирках с окраской раствора в первой пробирке.

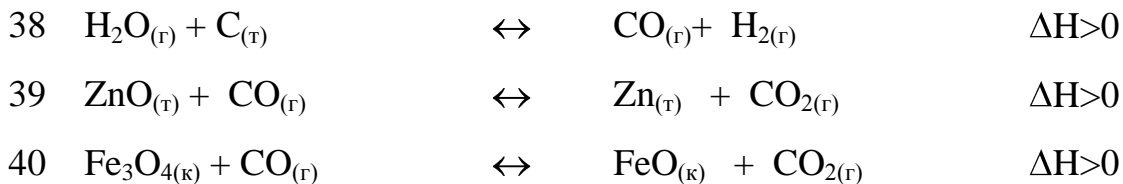
7.3.2.3. Объяснить усиление и ослабление окраски. Пользуясь выражением константы химического равновесия для этой реакции, сделать вывод о смещении химического равновесия при изменении концентраций реагирующих веществ.

7.4. Контрольные вопросы.

7.4.1. Укажите, какими изменениями концентраций, давления и температуры можно сместить равновесие в сторону продуктов реакции в следующих процессах:

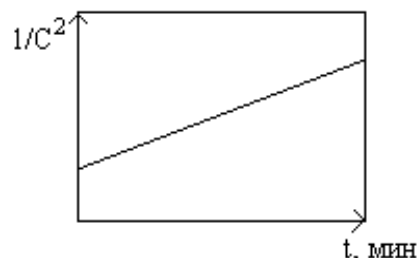
1	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})}$	\leftrightarrow	$2 \text{Fe}_{(\text{к})} + 3 \text{CO}_{2(\text{г})}$	$\Delta H < 0$
2	$\text{C}_{(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	\leftrightarrow	$\text{CO}_{2(\text{г})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})}$	$\Delta H > 0$
3	$2 \text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	\leftrightarrow	$2 \text{NO}_{2(\text{г})}$	$\Delta H < 0$
4	$\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	\leftrightarrow	$\text{CO}_{(\text{г})} + 3 \text{H}_{2(\text{г})}$	$\Delta H < 0$
5	$\text{N}_{2(\text{г})} + 3 \text{H}_{2(\text{г})}$	\leftrightarrow	$2 \text{NH}_{3(\text{г})}$	$\Delta H < 0$
6	$\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{C}_{(\text{к})}$	\leftrightarrow	$2 \text{CO}_{(\text{г})}$	$\Delta H > 0$
7	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3 \text{H}_{2(\text{г})}$	\leftrightarrow	$2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\Delta H > 0$
8	$2 \text{ZnS}_{(\text{к})} + 3 \text{O}_{2(\text{г})}$	\leftrightarrow	$2 \text{ZnO}_{(\text{к})} + 2 \text{SO}_{2(\text{г})}$	$\Delta H < 0$
9	$2 \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	\leftrightarrow	$2 \text{SO}_{3(\text{г})}$	$\Delta H < 0$

10	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{NH}_{3(\text{r})}$	\leftrightarrow	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
11	$2 \text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2 \text{CO}_{2(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
12	$2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2 \text{S}_{(\text{к})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
13	$\text{CH}_{4(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{CO}_{2(\text{r})} + 4 \text{H}_{2(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
14	$2 \text{PH}_{3(\text{r})} + 4 \text{O}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{P}_2\text{O}_{5(\text{к})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\Delta H < 0$
15	$2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3 \text{H}_{2(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
16	$\text{WO}_{3(\text{к})} + 3 \text{H}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{W}_{(\text{к})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
17	$\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2 \text{Cu}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
18	$\text{SO}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{S}_{(\text{к})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
19	$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2 \text{HI}_{(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
20	$\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
21	$2 \text{Cl}_{2(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$4 \text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
22	$\text{MgO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})}$	\leftrightarrow	$\text{Mg}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
23	$\text{SnCl}_{4(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{SnS}_{2(\text{к})} + 4 \text{HCl}_{(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
24	$\text{TiO}_{2(\text{к})} + 2 \text{C}_{(\text{к})}$	\leftrightarrow	$\text{Ti}_{(\text{к})} + 2 \text{CO}_{(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
25	$\text{PbO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{Pb}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
26	$\text{I}_{2(\text{к})} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2 \text{HI}_{(\text{r})} + \text{S}_{(\text{к})}$	$\Delta H > 0$
27	$2 \text{NO}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
28	$\text{SnCl}_{4(\text{r})} + 2 \text{H}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{Sn}_{(\text{к})} + 4 \text{HCl}_{(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
29	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + 2 \text{C}_{(\text{к})}$	\leftrightarrow	$3\text{Fe}_{(\text{к})} + 2 \text{CO}_{2(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
30	$\text{MgO}_{(\text{к})} + 2 \text{HCl}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{MgCl}_{2(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
31	$\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2\text{NO}_{(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
32	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	\leftrightarrow	$\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
33	CaCO_3	\leftrightarrow	$\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
34	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2 \text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$	$\Delta H > 0$
35	$\text{MnO}_{2(\text{к})} + 4\text{HCl}_{(\text{p-p})}$	\leftrightarrow	$\text{MnCl}_{2(\text{p-p})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\Delta H < 0$
36	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$	\leftrightarrow	$2\text{NOCl}_{(\text{r})}$	$\Delta H < 0$
37	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + \text{C}_{(\text{т})}$	\leftrightarrow	$2 \text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{r})}$	$\Delta H > 0$



7.4.2. Примерные тестовые вопросы

- Выберите факторы, не влияющие на скорость реакции:
 - тепловой эффект реакции
 - масса реакционной смеси
 - температура
 - катализатор
- Как изменится скорость элементарной реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$ при уменьшении общего давления в системе в 2 раза?
- При изучении кинетики реакции $\text{A} + 2\text{B} = \text{D}$ было установлено, что скорость реакции не зависит от концентрации вещества А, а при увеличении концентрации вещества В в 2 раза увеличивается в 4 раза. Каков вид кинетического уравнения этой реакции?
 - $V = k C_B^2$
 - $V = k C_A C_B^2$
 - $V = k C_A C_B$
 - $V = k C_A$
- В результате каких внешних воздействий равновесие реакции $\text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Zn}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \quad (\Delta H > 0)$ сместится в сторону исходных веществ:
 - увеличение парциального давления CO_2
 - уменьшение объема
 - увеличение общего давления
 - уменьшение температуры
- При изучении кинетики некоторой реакции были получены данные, изображенные на графике. Каков порядок данной реакции?



- Какое внешнее воздействие приведет к уменьшению константы равновесия реакции:

$$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} = 2\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} ; (\Delta H > 0)?$$
 - увеличение температуры
 - введение катализатора
 - увеличение давления
 - уменьшение температуры
- При некоторой температуре константа равновесия реакции

$$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} = 3\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$$
 равна 3. При каком соотношении парциальных давлений CO_2 и CO в системе будет идти обратная реакция?
 - $p(\text{CO}_2) = p(\text{CO})$
 - $p(\text{CO}_2) = 3p(\text{CO})$
 - $p(\text{CO}_2) = 2p(\text{CO})$
 - $p(\text{CO}_2) = 4p(\text{CO})$

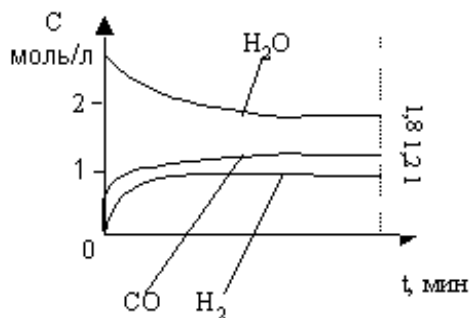
- Рассчитайте ΔH для процесса: $\text{C}_{\text{графит}} \rightarrow \text{C}_{\text{алмаз}}$ по известным энтальпиям сгорания



Ответ округлите до целочисленного значения.

9. При увеличении температуры от 20 до 40°C скорость реакции возросла в 9 раз. Определите температурный коэффициент скорости реакции.

10. На графике представлено изменение концентраций реагирующих веществ в ходе реакции $H_2O_{(г)} + C_{(к)} = CO_{(г)} + H_{2(г)}$. Рассчитайте константу равновесия.



11. Газовая реакция $2NO + O_2 = 2NO_2$ имеет третий общий порядок. Как изменится скорость этой реакции при увеличении общего давления в 3 раза?

12. Какие факторы не влияют на температурный коэффициент скорости реакции?

- а. природа реагирующих веществ
- с. энергия активации

- б. тепловой эффект реакции
- д. концентрация реагентов

13. При 20°C некоторая реакция протекает за 45 мин, а при 30°C - за 15 мин. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции?

14. Для некоторой реакции $\Delta G^0 < 0$. Какие из приведенных утверждений правильны:

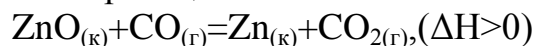
- а. константа равновесия реакции больше единицы
- с. в равновесной смеси преобладают исходные вещества

- б. константа равновесия реакции меньше единицы
- д. в равновесной смеси преобладают продукты реакции

15. В растворе протекает элементарная гомогенная реакция. При разбавлении раствора в 3 раза скорость реакции уменьшается в 9 раз. Каков общий порядок реакции?

16. При 20°C константа скорости некоторой реакции равна 10^{-4} мин^{-1} , а при 50°C - $8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Чему равен температурный коэффициент скорости этой реакции?

17. Какое внешнее воздействие приведет к увеличению константы равновесия реакции



- a. увеличение температуры
- b. уменьшение температуры
- c. увеличение давления
- d. введение катализатора

18. Для некоторой реакции константа равновесия уменьшается при увеличении температуры. Каков знак ΔH для этой реакции?

- a. $\Delta H > 0$
- b. $\Delta H < 0$
- c. $\Delta H = 0$

19. Выберите фактор, не влияющий на скорость реакции.

- a. температура
- b. катализатор
- c. концентрация веществ
- d. тепловой эффект реакции

20. Энергия активации реакции 1 меньше энергии активации реакции 2. Какая реакция имеет больший температурный коэффициент?

- a. реакция 1
- b. реакция 2
- c. температурные коэффициенты равны

Занятие № 8. СТРОЕНИЕ АТОМА

Современные представления о строении атома

Современные представления о строении электронных оболочек атомов строятся на принципах квантовой химии.

Квантовые числа – пространственные и энергетические характеристики электрона. Электроны в атоме образуют электронную оболочку, которая состоит из электронных слоёв, а электронные слои состоят из *атомных орбиталей*.

Атомная орбиталь – область наиболее вероятного нахождения электрона.

1). **n – главное квантовое число**, оно характеризует размер электронного облака, то есть расстояние от ядра до наиболее плотной части этого облака. Электроны, имеющие облака одинакового размера, независимо от формы, составляют электронный слой оболочки атома или энергетический уровень.

$n = 1; 2; 3; \dots; \infty$, - и соответствует номеру периода.

2). **ℓ – орбитальное квантовое число**, оно характеризует форму электронного облака или энергетический подуровень.

$\ell = 0, \dots, n - 1$.

Электроны, характеризующиеся значениями орбитального квантового числа 0, 1, 2 и 3, называют соответственно s-электронами, p-электронами, d-электронами и f-электронами. При данном значении главного квантового числа n наименьшей энергией обладают s-электроны, затем p-, d- и f-электроны.

n	ℓ	Форма облака
1	0	s
2	0,1	s,p
3	0,1,2	s,p,d
4	0,1,2,3	s,p,d,f

3). **m_ℓ – магнитное квантовое число**, оно характеризует ориентацию электрона в электромагнитном поле, которое создают другие электроны.

Магнитное квантовое число принимает $2\ell + 1$ значений ($-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$).

ℓ	подуровень	m_ℓ
0	s	1 ($m = 1$)
1	p	-1, 0, +1 ($m = 3$)
2	d	-2, -1, 0, +1, +2 ($m = 5$)
3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 ($m = 7$)

Электронное облако определённого размера (с определённым значением n), определённой формы (с определённым значением ℓ), и определённым образом ориентированное в пространстве (с определённым

значением m_ℓ), называется электронной орбиталью и изображается в виде квантовой ячейки.

s □
 p □□□
 d □□□□□
 f □□□□□□□

4). m_s – спиновое число.

Спиновое квантовое число отражает наличие у электрона собственного момента движения. Проекция собственного момента количества движения электрона на избранное направление и называется спином.

$m_s = \pm \frac{1}{2}$, т. е. электроны могут вращаться по часовой или против часовой стрелки. На одной электронной орбите могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.

Распределение электронов в многоэлектронных атомах.

Распределение электронов в многоэлектронных атомах основано на трех положениях: принципе минимума энергии, принципе В. Паули и правиле Ф Хунда.

1. Заполнение энергетических уровней и подуровней происходит согласно принципу минимальной энергии: *минимальной энергией обладают уровни и подуровни, ближайшие к ядру: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d и т. д.*

Правила Клечковского

1). *Минимальной энергии соответствует минимальное значение суммы $n + \ell$.*

2). *Если эта сумма для двух электронов одинакова, то минимальная энергия (E_{min}) соответствует минимальному значению n .*

$n\ell$	$n + \ell$
1s	1 + 0 = 1
2s	2 + 0 = 2
2p	2 + 1 = 3
3s	3 + 0 = 3
3p	3 + 1 = 4
3d	3 + 2 = 5
4s	4 + 0 = 4
4p	4 + 1 = 5
4d	4 + 2 = 6
4f	4 + 3 = 7
5s	5 + 0 = 5
5p	5 + 1 = 6
5f	5 + 2 = 7
5f	5 + 3 = 8
6s	6 + 0 = 6
6p	6 + 1 = 7

$$E_{\min}: 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p.$$

2. Принцип Паули состоит в том, что *в атоме не может быть электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.*

Вспомним, что электрон может характеризоваться только одним набором 4-х квантовых чисел (n, l, m_l и m_s), а одной пространственной атомной орбитали (АО) соответствует состояние с фиксированными значениями 3-х квантовых чисел (n, l, m_l). Тогда по принципу Паули для конкретной АО возможно лишь столько состояний электрона, сколько различных значений возможно для четвертого квантового числа m_s . Для последнего возможны лишь два значения. Поэтому максимальное количество электронов для одной АО – 2. Два электрона, находящиеся на одной орбитали и обладающие противоположно направленными спинами, называются спаренными. Согласно принципу Паули максимально возможное количество электронов на подуровне $N_{\max} = 2(2\ell + 1)$, так как каждому значению ℓ соответствует $(2\ell + 1)$ значений магнитного квантового числа, т.е. $(2\ell + 1)$ АО, а на каждой может находиться по 2 электрона:

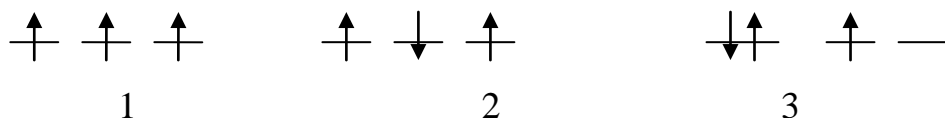
- на s – подуровне $N_{\max} = 2$;
- на p – подуровне $N_{\max} = 6$;
- на d – подуровне $N_{\max} = 10$;
- на f – подуровне $N_{\max} = 14$.

Максимально возможное число таких комбинаций всех 4-х квантовых чисел при заданном значении n , чтобы не было двух одинаковых, дает нам максимальное число электронов на уровне $N_{\max} = 2n^2$.

3. Правило Хунда. Это правило определяет порядок размещения электронов в пределах одной электронной подоболочки для наиболее устойчивого состояния атома.

Оно гласит: *в наиболее устойчивом состоянии атома электроны размещаются в пределах электронной подоболочки так, чтобы их суммарный спин был максимален.*

Например: для электронной конфигурации $2p^3$ возможны следующие варианты размещения электронов



1. Суммарный спин электронов: $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

2. Суммарный спин электронов: $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$

3. Суммарный спин электронов: $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$

Только в первом случае, когда каждой АО соответствует электрон со спином $+1/2$, достигается максимальный суммарный спин. Значит, это и есть энергетически самое выгодное состояние системы.

Правило Хунда не запрещает другого распределения электронов в пределах электронной подболочки. Состояние атома с меньшими значениями суммарного спина электронов будут энергетически менее выгодными и, в отличие от первого, называемого *основным*, будут относиться к *возбужденным состояниям*.

Составление электронных формул по двум квантовым числам.

Таблица 1. Максимальное заполнение энергетических уровней и подуровней.

n	$N = 2n^2$	ℓ	$N = 2(2\ell + 1)$	Запись электронного состояния
1	2	0(s)	2	$1s^2$
2	8	0(s) 1(p)	2 6	$2s^2 2p^6$
3	18	0(s) 1(p) 2(d)	2 6 10	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
4	32	0(s) 1(p) 2(d) 3(f)	2 6 10 14	$4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$
5	32	0(s) 1(p) 2(d) 3(f)	2 6 10 14	$5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{14}$
6	8	0(s) 1(p)	2 6	$6s^2 6p^6$

1. Чтобы правильно составить электронную формулу элемента, нужно определить его положение в таблице Менделеева. Z – заряд ядра, $A = Z + N$; $\bar{e} = Z$.
2. n – главное квантовое число и, значит, число энергетических уровней, соответствует № периода.
3. № группы соответствует числу валентных электронов (участвующих в образовании связей), причём, если это главная подгруппа (A), то все валентные электроны находятся на верхнем энергетическом уровне. Если это побочная подгруппа, то на внешнем энергетическом уровне находятся 1 или 2 валентных

электрона, остальные находятся на d-подуровне предвнешнего энергетического уровня.

Пример: $^{80}_{35}\text{Br}$; $n = 1, 2, 3, 4$; группа VII A; $Z = 35$; ${}_1p = 35$; ${}_0n = 45$; $\bar{e} = 35$.

Br° : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$ – на последнем энергетическом уровне, находятся валентные электроны.

У десяти элементов побочной подгруппы наблюдается проскок электрона (Cu, Au, Ag, Mo, Cr, Nb, Ru, Rh, Pt, Pd). Это значит, что на внешнем уровне у них не 2, как у всех d-элементов, а 1 электрон, у палладия – двойной проскок – на внешнем уровне нет электронов.

8.1. Контрольные вопросы

Для выбранного элемента привести:

1. структуру ядра и состав атома;
2. сокращенную схему, в которой отражены заряд ядра, распределение электронов по энергетическим уровням;
3. электронную конфигурацию по двум квантовым числам;
4. указать принадлежность к семейству элементов;
5. для валентных электронов привести графическую формулу по четырем квантовым числам в основном и возбужденном состояниях;
6. указать высшую и низшую степени окисления;
7. привести формулы оксидов и гидроксидов в высшей и низшей степенях окисления, указать их характер и привести уравнения реакций, подтверждающих характер;
8. для p-элементов неметаллов привести формулы летучих водородных соединений.

№ варианта	№ элемента		
1	3	81	21
2	11	82	22
3	19	83	23
4	37	84	24
5	55	5	25
6	87	7	26
7	4	51	27
8	12	52	28
9	20	53	29
10	38	31	30
11	56	32	39
12	3	53	40
13	11	34	41
14	19	35	42
15	37	13	43

16	55	14	44
17	87	15	45
18	4	50	46
19	12	82	47
20	20	16	48
21	38	17	57
22	56	9	72
23	20	8	74
24	37	52	23
25	88	43	25

Пример: Выполнить задание для элемента № 33

Решение:

1. Определяем положение мышьяка в Периодической системе элементов:

As – элемент № 33, массовое число – 75, период – 4, V группа, главная подгруппа.

Состав ядра: протонов – 33, нейтронов – 42.

Номеру элемента соответствует заряд ядра, который, в свою очередь, должен быть компенсирован электронами в электронной оболочке, чтобы атом был электронейтрален.

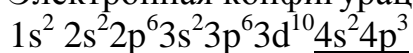
Номеру периода соответствует число энергетических уровней.

Следовательно, в атоме мышьяка 33 электрона, расположенных на 4 энергетических уровнях.

2. Распределение электронов по энергетическим уровням:

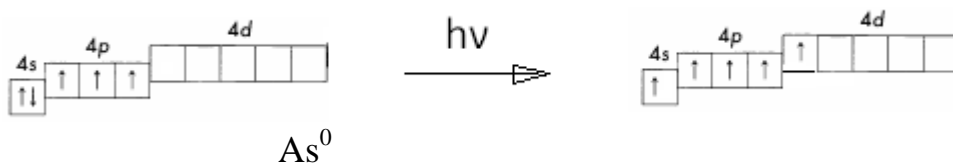


3. Электронная конфигурация по двум квантовым числам:



4. Мышьяк относится к семейству *p* – элементов, так последний электрон пришел на *p*-подуровень.

- 5.



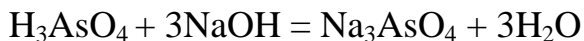
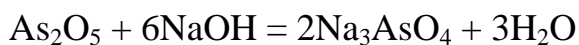
As⁰

As^{*}

6. Высшая степень окисления соответствует числу неспаренных электронов в возбужденном состоянии – As⁺⁵, низшая степень

окисления у p – элементов – неметаллов – отрицательная, определяется по формуле ($N_{\text{гp.}} - 8$) и равна -3 .

7. As_2O_5 – кислотный оксид;
 H_3AsO_4 – кислотный гидроксид, мышьяковая кислота.



8. AsH_3 – арсин.

8.2. Примерные тестовые задания

- Химический элемент - это:
 - 1) вид атомов с одинаковым зарядом ядра
 - 2) вид атомов с одинаковым с одинаковым массовым числом
 - 3) вид атомов с одинаковым числом нейтронов
 - 4) вид атомов с одинаковой конфигурацией валентных электронов
- Изотопы - это:
 - 1) атомы с одинаковым зарядом ядра, но разным массовым числом
 - 2) атомы с одинаковым массовым числом, но разным зарядом ядра
 - 3) атомы с одинаковым числом протонов и нейтронов
 - 4) атомы с одинаковой конфигурацией валентных электронов
- Укажите значения квантовых чисел для внешних электронов атома кальция.
 - 1) $n=4, l=0, m=0$ 2) $n=3, l=0, m=0$
 - 3) $n=4, l=1, m=0$ 4) $n=4, l=1, m=1$
- Формула для расчета максимального числа электронов на энергетическом уровне атома:
 - 1) $2n^2$ 2) $2l+1$ 3) $2(2l+1)$ 4) $4n+2$
- Укажите, какой орбитали соответствует следующий набор квантовых чисел: $n=3, l=0$.
 - 1) $2s$ 2) $3s$ 3) $3p$ 4) $3d$
- Укажите значения квантовых чисел для внешних электронов атома кальция.
 - 1) $n=3, l=0, m=0$ 2) $n=4, l=0, m=0$
 - 3) $n=4, l=1, m=0$ 4) $n=4, l=1, m=1$
- Состояние единственного внешнего электрона атома характеризуется квантовыми числами $n=3, l=0, m=0$. Приведите порядковый номер элемента.
- В атоме какого элемента в основном состоянии на энергетическом $3d$ подуровне находится 2 электрона? В ответе укажите порядковый номер элемента.
- Среди приведенных электронных конфигураций выберите те, реализация которых невозможна.
 - 1) $3s^2$ 2) $2d^5$ 3) $3f^3$ 4) $3p^6$

10. Какой химический элемент имеет конфигурацию валентных электронов $\dots 3s^1$.
11. В атоме какого элемента в основном состоянии на энергетическом 3d подуровне находится 3 электрона? В ответе укажите порядковый номер элемента.
12. Формула гидроксида элемента в высшей степени окисления H_2EO_4 . Какую конфигурацию валентных электронов может иметь этот элемент?
 - 1) $2s^2 2p^4$ 2) $3s^2 3p^4$ 3) $4s^2 4p^3$ 4) $3s^2 3p^3$
13. Укажите число неспаренных электронов в основном энергетическом состоянии атома железа.
14. Каково значение главного квантового числа для электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне атома Pt?
15. Формула водородного соединения элемента с конфигурацией валентных электронов $5s^2 5p^4$:
 - 1) EH_2 2) EH 3) EH_3 4) EH_4
16. Сколько вакантных 4d-орбиталей имеется в основном энергетическом состоянии в атоме элемента 41?
17. Число s-электронов в атоме стронция?
18. Орбитальное квантовое число l определяет:
 - 1) энергетический уровень 2) энергетический подуровень
 - 3) спин электрона 4) ориентацию атомной орбитали в пространстве
19. Принцип Паули гласит:
 - 1) Заселение атомных орбиталей электронами происходит в порядке увеличения их энергии.
 - 2) В пределах одного энергетического подуровня электроны заполняют атомные орбитали таким образом, чтобы сумма их спиновых квантовых чисел была максимальной
 - 3) В атоме не может быть электронов, для которых значения всех квантовых чисел одинаковы.
 - 4) В пределах одного энергетического подуровня электроны заполняют максимально возможное число атомных орбиталей.
20. Расположите энергетические уровни в порядке уменьшения энергии.
 - 1) 4p 2) 3d 3) 4s 4) 3p 5) 3s
21. Сколько значений магнитного квантового числа возможно для электрона, орбитальное квантовое число которого $l = 2$?
22. Могут ли свободные невозбужденные атомы иметь следующие электронные конфигурации:
 - 1) $s^2 p^3$ 2) $s^1 p^3$ 3) $s^2 p^8$ 4) s^1
23. Формула высшего оксида элемента с конфигурацией валентных электронов $4s^2 4p^4$:
 - 1) EO 2) EO_2 3) EO_3 4) E_2O_3
24. Сколько различных значений магнитного квантового числа возможно для электрона, находящегося на p -подуровне?
25. Сколько нейтронов содержит изотоп хрома ${}_{24}^{52}Cr$?

26. Укажите какой орбитали соответствует следующий набор квантовых чисел: $n=5$, $l=1$.
1) 5p 2) 5s 3) 5d 4) 5f 5) 6s
27. В атоме какого элемента в основном состоянии на энергетическом 3d подуровне находится 2 электрона? В ответе укажите порядковый номер элемента.
28. Укажите p-элементы
1) Br 2) Ge 3) K 4) Fr 5) Os
29. Укажите число неспаренных электронов в основном энергетическом состоянии атома Sn.
30. Расположите энергетические уровни в порядке уменьшения энергии.
1) 4p 2) 3d 3) 4s 4) 3p 5) 3s

Занятие № 9. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.

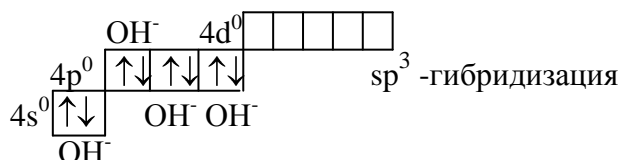
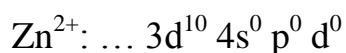
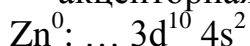
Комплексные соединения – это сложные молекулярные системы, имеющие в своем составе сложные комплексные ионы, способные к существованию как в кристаллическом виде, так и в растворе.

Структура комплексных соединений по Вернеру.

Комплексные соединения состоят из внешней и внутренней сферы. Внутреннюю сферу комплексного соединения составляют ион-комплексообразователь и лиганды. Комплексообразователем являются, чаще всего, d-элементы или амфотерные металлы. Лигандами являются нейтральные молекулы или отрицательно заряженные ионы. Количество лигандов определяется координационным числом комплексообразователя, которое, как правило, равно удвоенной валентности иона-комплексообразователя. Лиганды бывают монодентантными и полидентантными. Дентантность лиганда определяется числом координационных мест, которые лиганд занимает в координационной сфере комплексообразователя. Например, F^- – монодентантный лиганд, $S_2O_3^{2-}$ – бидентантный лиганд. Заряд внутренней сферы равен алгебраической сумме зарядов составляющих ее ионов. Если внутренняя сфера имеет отрицательный заряд – это анионный комплекс, если положительный – катионный. Катионные комплексы называют по имени иона-комплексообразователя по-русски, в анионных комплексах комплексообразователь называется по-латыни с добавлением суффикса *-ат*. Связь между внешней и внутренней сферами в комплексном соединении – ионная, во внутренней сфере связь между комплексообразователем и лигандами донорно-акцепторная, при этом комплексообразователь является акцептором, а лиганд – донором электронной пары.

Пример: $Na_2[Zn(OH)_4]$ – тетрагидроксоцинкат натрия, анионный комплекс.

1. $[Zn(OH)_4]^{2-}$ - внутренняя сфера
2. $2Na^+$ - внешняя сфера
3. Zn^{2+} - комплексообразователь
4. OH^- - лиганды
5. координационное число – 4
6. связь между внешней и внутренней сферами ионная:
 $Na_2[Zn(OH)_4] = 2Na^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}$
7. связь между ионом Zn^{2+} и гидроксильными группами – донорно-акцепторная, OH^- - доноры, Zn^{2+} - акцептор.



Типы комплексных соединений:

1. Аммино – комплексы (аммиакаты).

Лиганд: NH_3^0 (аммино-)

$[\text{Cu}^{2+}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II).

Амминок комплексы получают действием избытка аммиака на соединение, содержащее комплексообразователь.

2. Гидроксо – комплексы

Лиганд: OH^- (гидроксо –)

$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ - тетрагидроксоцинкат натрия

Получают гидроксо – комплексы действием избытка щелочи на соли амфотерных металлов.

3. Аква – комплексы.

Лиганд: H_2O (аква -)

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквакобальта (III).

Получают аква-комплексы кристаллизацией или высаждением из водных растворов.

4. Ацидо – комплексы

Лиганд: анионы кислот – Cl^- , F^- , CN^- , SO_3^{2-}

$\text{K}_3[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат (III) калия.

Получают действием избытка соли, содержащей лиганд, на соль, содержащую комплексообразователь.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ АММИНО-, ГИДРОКСО- И АЦИДОКОМПЛЕКСОВ

Лабораторная работа.

9.1. Цель работы: познакомиться с методами получения, химическими свойствами и устойчивостью комплексных соединений.

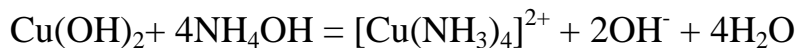
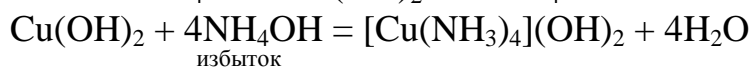
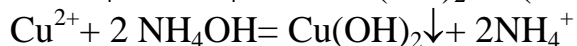
9.2. Объекты и средства исследования: 0,5 М растворы иодида калия, хлорида хрома(III), хлорида железа(III), нитрата никеля(II), нитрата висмута(III), сульфата цинка, сульфата меди(II), сульфата алюминия, сульфата железа(II), сульфата железа(III)аммония, тиоцианата аммония, гексацианоферрата(II) и гексацианоферрата(III) калия, перманганата калия, 2 М растворы хлористоводородной кислоты, гидроксида натрия и гидроксида аммония.

9.3. Программа работы

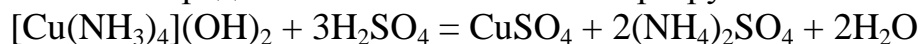
9.3.1. *Получение и свойства аммиакатов меди, никеля, цинка.*

К растворам солей Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} добавить по каплям раствор аммиака (гидроксида аммония). Полученные осадки гидроксидов указанных металлов растворить в избытке раствора аммиака. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций образования соединений, содержащих комплексные ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

К полученным растворам комплексов добавить раствор кислоты. Что при этом наблюдается? Написать уравнения реакций образования комплексных соединений в две ступени и их разрушения в кислой среде.



В кислой среде аммиачные комплексы разрушаются:

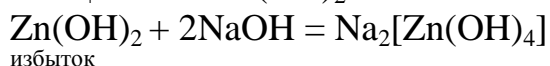
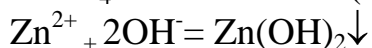
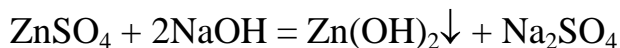


По приведенному примеру запишите аналогичные уравнения реакций для двух других комплексообразователей – ионов цинка и никеля.

Назовите все комплексные соединения.

9.3.2. Получение гидроксосоединений цинка, алюминия и хрома.

К растворам солей Zn^{2+} , Al^{3+} и Cr^{3+} прибавить по каплям раствор щелочи. Образующиеся осадки гидроксидов соответствующих металлов растворить в избытке раствора щелочи. Составить молекулярные и ионные уравнения реакций образования комплексных соединений, содержащих комплексные ионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ в две ступени по следующему примеру:



Назвать все комплексные соединения.

9.3.3. Получение ацидокомплексов

К раствору соли Bi^{3+} прибавить по каплям раствор иодида калия. Отметить цвет образующегося малорастворимого иодида висмута, после чего дополнительно добавить к осадку несколько капель иодида калия до полного перехода осадка в раствор. Отметить окраску раствора. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций, учитывая, что координационное число Bi^{3+} в этом случае равно четырем. Назвать комплексное соединение.

9.3.4. Обменные реакции комплексных соединений

9.3.4.а. К 3-4 каплям свежеприготовленного раствора соли железа (II) добавить столько же капель раствора гексацианоферрата (III) калия – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красной кровяной соли).

Содержимое пробирки разбавить дистиллированной водой. Какой цвет имеет образовавшийся осадок и как это соединение называется? Написать уравнение проведенной реакции в молекулярной и ионной формах.

9.3.4.б. К 3-4 каплям раствора соли железа (III) прилить столько же капель раствора гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтой кровяной соли). Содержимое пробирки разбавить дистиллированной водой. Какой цвет имеет образовавшийся осадок и как это соединение называется? Написать уравнение проведенной реакции в молекулярной и ионной формах.

Реактивами на какие ионы могут служить ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$?

9.3.5. *Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений.*

К 5 каплям раствора перманганата калия прилить столько же капель 2М раствора серной кислоты и 5-6 капель раствора гексацианоферрата (II) калия. Раствор перманганата обесцвечивается и образуется комплексное соединение $K_3[Fe(CN)_6]$ - гексацианоферрат (III) калия. Написать уравнение проведенной реакции в молекулярной и электронно-ионной формах.

9.3.6. *Изучение свойств двойной и комплексной соли*

Взять 5 пробирок. В три пробирки налить по 3 капли раствора аммониево-железных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, а в две оставшиеся пробирки - по 3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли).

Затем в первую пробирку прибавить 2 капли раствора тиоцианата аммония – NH_4SCN , во вторую - 2 капли раствора хлорида бария, в третью - 2-3 капли раствора щелочи (нагрейте до появления запаха аммиака), в четвертую - 2-3 капли раствора щелочи и в пятую - 2 капли раствора тиоцианата аммония.

Сопоставить результаты опытов в первых трех пробирках с результатами опытов в двух других. На какие ионы диссоциируют в водном растворе аммониево-железные квасцы и гексацианоферрат (III) калия? Написать уравнения диссоциации солей и уравнения реакций.

9.4. Контрольные задания

9.4.1. *Составьте формулу, назовите и разберите структуру комплексного соединения, содержащего следующие частицы:*

1.	Na^+	Pt^{2+}	Cl^-	26.	Ti^{4+}	F^-	K^+
2.	Cr^{3+}	NH_3	Cl^-	27.	Be^{2+}	SO_4^{2-}	K^+
3.	Al^{3+}	K^+	F^-	28.	Co^{3+}	F^-	Na^+
4.	Co^{3+}	H_2O	Cl^-	29.	Pd^{4+}	K^+	Br^-

5.	Cu^{2+}	CN^-	K^+	30.	OH^-	Cu^{2+}	K^+
6.	Hg^{2+}	NH_3	Cl^-	31.	Cr^{3+}	OH^-	Na^+
7.	Ni^{2+} (к.ч.=6)	SCN^-	K^+	32.	NH_3	Ag^+	Cl^-
8.	Fe^{2+} (к.ч.=6)	H_2O	SO_4^{2-}	33.	Co^{3+}	NO_2^-	K^+
9.	Ag^+	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	K^+	34.	Zn^{2+}	H_2O	SO_4^{2-}
10.	Hg^{2+}	Br^-	K^+	35.	Zn^{2+}	F^-	K^+
11.	Fe^{2+} (к.ч.=6)	Fe^{3+}	CN^-	36.	Al^{3+}	K^+	OH^-
12.	Au^{3+} (к.ч.=4)	NH_3	Cl^-	37.	Pt^{4+}	Cl^-	K^+
13.	Zn^{2+}	OH^-	Na^+	38.	SCN^-	Ag^+	Na^+
14.	Sb^{5+} (к.ч.=6)	F^-	K^+	39.	Hg^{2+}	NH_3	Cl^-
15.	Pb^{2+}	OH^-	Na^+	40.	Sb^{3+}	Rb^+	Cl^-
16.	Ni^{2+} (к.ч.=6)	H_2O	Br^-	41.	Cd^{2+}	CO_3^{2-}	K^+
17.	Cu^{2+}	Fe^{2+}	CN^-	42.	NO_3^-	Cr^{3+}	NH_3
18.	B^{3+} (к.ч.=4)	F^-	K^+	43.	Pt^{4+} (к.ч.=6)	OH^-	Na^+
19.	Ti^{3+}	H_2O	Cl^-	44.	Ni^{2+} (к.ч.=6)	H_2O	NO_3^-
20.	Cd^{2+}	I^-	K^+	45.	Zn^{2+}	NH_3	Cl^-
21.	Cu^{2+}	NH_3	OH^-	46.	Fe^{2+} (к.ч.=6)	Na^+	F^-
22.	K^+	NO_2^-	Ag^+	47.	Bi^{3+} (к.ч.=4)	Na^+	I^-
23.	Sn^{4+} (к.ч.=6)	OH^-	K^+	48.	Na^+	V^{2+} (к.ч.=6)	SCN^-
24.	Mn^{2+} (к.ч.=6)	CN^-	Na^+	49.	Si^{4+} (к.ч.=6)	Na^+	F^-
25.	Rh^{3+}	NH_3	Cl^-	50.	Au^{3+} (к.ч.=4)	Na^+	CN^-

9.4.2. Напишите уравнения реакций получения комплексных соединений в молекулярном и ионном виде:

- Гексацианоферрат(II) калия
- Тетраиодокадмат(II) натрия
- Тетрагидроксостаннат(II) натрия
- Тетраиодомеркурат(II) калия
- Гексацианоферрат(III) калия
- Хлорид гексаамминкобальта(III)
- Дитиосульфатоаргентат(I) натрия
- Гидроксид тетраамминмеди (II)
- Тетрагидроксобериллат калия
- Тетрагидроксоплюмбат(II) калия
- Хлорид гексаамминхрома(III)
- Тетрацианомеркурат(II) калия
- Гексагидроксоплюмбат(IV) натрия
- Тетрахлороаурат(III) натрия
- Гексагидроксоплатинат(IV) калия
- Гексацианоманганат(II) натрия
- Гексароданоферрат(III) калия
- Тетрацианоникколат(II) натрия

10. Гексахлоровисмутат(III) натрия
11. Хлорид диамминсеребра(I)
12. Тетрароданоцинкат натрия
13. Гексацианоферрат(II) меди(II)
14. Дисульфитокадмат(II) натрия
15. Хлорид гексаамминжелеза(III)
25. Динитритоаргентат(I) натрия
26. Гексагидроксостаннат(IV) калия
27. Гексанитритокобальтат(III) калия
28. Хлорид тетраамминкадмия(II)
29. Гексафторалюминат натрия.
30. Гексацианоферрат(II) железа(III)

Занятие № 10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Все реакции можно разделить на две группы. В одних реакциях не меняется степень окисления атомов – это реакции обмена, некоторые реакции синтеза и распада веществ. В других реакциях степень окисления атомов меняется. Это окислительно-восстановительные реакции. В них происходит переход электронов от одних атомов к другим, при этом изменяется степень окисления. **Степень окисления** – это число электронов, смещённых от одного атома к другому.

Если общие электронные пары не смещены ни к одному из атомов, то степень окисления равна нулю. Если же общая электронная пара смещена к одному из атомов, обладающему большей электроотрицательностью, то этот атом приобретает отрицательную степень окисления. Атом, от которого смещены электроны, приобретает положительную степень окисления.

В окислительно-восстановительных реакциях происходят одновременно два процесса: окисление и восстановление.

Окислением называют процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления.

Например: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$,

$\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{2+}$ – процесс окисления, Zn^0 – восстановитель.

Присоединение или взятие электронов, сопровождающееся понижением степени окисления, называют **восстановлением**.

$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ – восстановление, Cu^{2+} – окислитель.

Восстановителями называют атомы или ионы, отдающие электроны и повышающие свою степень окисления.

Восстановителями могут быть атомы металлов или атомы неметаллов, имеющие низкие степени окисления в различных соединениях.

Пример:

Na_2SO_3 , S^{4+} – восстановитель.

NaNO_2 , N^{3+} – восстановитель.

FeCl_2 , Fe^{2+} – восстановитель.

H_2S , S^{2-} – восстановитель.

Окислителями называют атомы или ионы, принимающие электроны, и понижающие свою степень окисления.

Окислителями могут быть неметаллы с высокой электроотрицательностью. Например, галогены, кислород, а так же различные соединения, в которых атомы неметаллов и металлов находятся в высшей положительной степени окисления.

Пример:

H_2SO_4 , S^{6+} – окислитель.

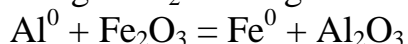
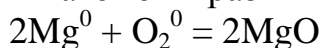
HNO_3 , N^{5+} – окислитель.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr^{6+} – окислитель.

KMnO_4 , Mn^{7+} – окислитель.

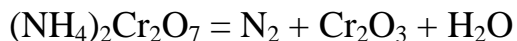
Типы окислительно-восстановительных реакций.

- *межмолекулярные* реакции. Связаны с изменением степени окисления атомов в разных молекулах.

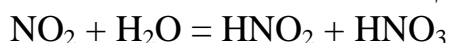


- *внутримолекулярные* окислительно-восстановительные реакции.

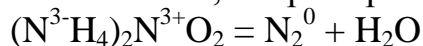
Происходит изменение степени окисления разных атомов в одной молекуле.



- *реакции диспропорционирования*. Реакции самоокисления, самовосстановления. В этих реакциях одновременно происходит понижение и повышение степени окисления одного и того же элемента.

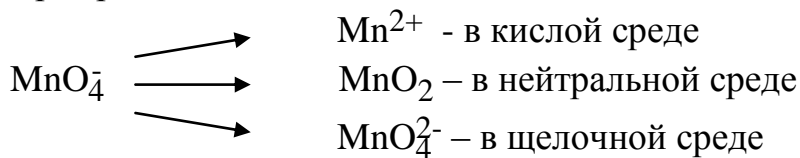


- *реакции репропорционирования*. Это реакции, в которых из двух различных степеней окисления одного и того же элемента получается одна степень окисления, например:



Влияние среды на характер реакции:

1) Продукты взаимодействия одних и тех же веществ могут зависеть от характера среды:



Для создания кислой среды используют разбавленную серную кислоту. Для создания щелочной среды берут сильные щёлочи.

2) Часто влияние среды проявляется в том, что некоторые элементы в одной и той же степени окисления могут существовать в разных формах в зависимости от среды:

$\text{K}_2\text{Cr}^{6+}\text{O}_4$ – хромат (щелочная среда)

$\text{K}_2\text{Cr}_2^{6+}\text{O}_7$ - дихромат (кислая среда).

Cr^{3+} - в кислой среде,

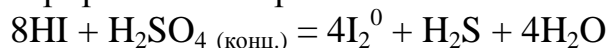
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ - в щелочной среде.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Любая окислительно-восстановительная реакция (ОВР) состоит из двух полуреакций: окисления и восстановления.

Условием для ОВР является равенство числа отданных и принятых электронов.

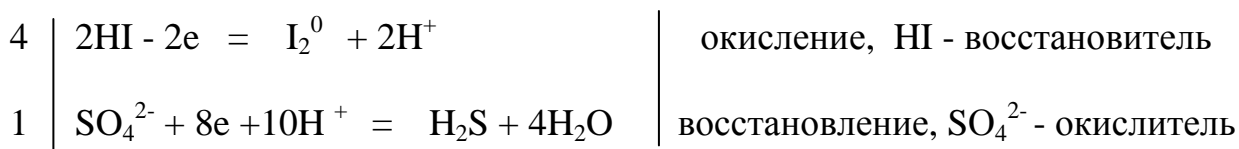
Рассмотрим общие правила составления уравнений ОВР методом электронно-ионного баланса на примере взаимодействия иодоводорода с концентрированной серной кислотой:



1) Выявить роль участников процесса:

HI – восстановитель, $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.})$ – окислитель.

2) Составить электронно-ионные уравнения полуреакций:



$8\text{HI} + \text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ = 4\text{I}_2^0 + \text{H}_2\text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+$ – суммарное ионное уравнение. Подобные члены в левой и правой частях уравнения сокращаем (H^+) и переносим коэффициенты в молекулярное уравнение.

Лабораторная работа

10.1. Цель и задачи работы: изучение свойств d-элементов на примере соединений элементов подгрупп хрома, марганца, железа. Определение термодинамической возможности протекания процессов с использованием окислительно-восстановительных потенциалов.

10.2. Объекты и средства исследования: 0,1 М растворы KMnO_4 , KI; 0,5 М растворы CrCl_3 , FeCl_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnSO_4 , NH_4SCN , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KI, CuSO_4 ; 1,0 н. раствор TiOSO_4 ; раствор глюкозы; концентрированная соляная кислота; 0,1 М раствор H_2SO_4 ; 2 М и 4 М растворы щелочи (NaOH или KOH); 3 % раствор H_2O_2 ; бромная вода; кристаллические вещества: FeSO_4 , Na_2SO_3 , KNO_2 , MnO_2 , Zn гранулированный.

10.3. Программа работы

Свойства соединений хрома

10.3.1. Взаимные переходы хроматов и дихроматов

Налейте в одну пробирку 2-3 капли раствора хромата калия, а в другую - 2-3 капли раствора дихромата калия. Заметьте окраску растворов в обеих пробирках. В первую пробирку прилейте 2-3 капли серной кислоты, а во вторую - столько же раствора щелочи. Как изменилась окраска растворов?

Составьте уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Будут ли эти реакции окислительно-восстановительными? Сделайте вывод об устойчивости соединений хрома (VI) в той или иной среде.

10.3.2. Соединения трехвалентного хрома и их восстановительные свойства

К 2-3 каплям раствора соли хрома (III) прибавьте по каплям раствор гидроксида натрия до растворения первоначально образующегося осадка. Заметьте цвет полученного раствора хромита. Составьте уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

К полученному раствору хромита прибавьте 4-5 капель пероксида водорода или бромной воды. Нагрейте пробирку и наблюдайте переход зеленой окраски хромита в желтый цвет хромата. Составьте уравнение реакции окисления-восстановления, используя электронно-ионный метод. Окислительно-восстановительные потенциалы возьмите из таблиц.

10.3.3. Соединения шестивалентного хрома и их окислительные свойства

Налейте в четыре пробирки по 3-4 капли раствора дихромата калия, подкислите таким же объемом 2,0 н. H_2SO_4 . В одну из пробирок добавьте 3-4 капли раствора хлорида олова (II), в другую - несколько кристалликов соли

железа (II), в третью - несколько кристалликов Na_2SO_3 , в четвертую - кристаллики NaNO_2 или KNO_2 .

Наблюдайте изменение окраски растворов во всех пробирках. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, имея в виду, что восстановителями являются ионы Fe^{2+} , Sn^{2+} , SO_3^{2-} , NO_2^- , причем ионы Fe^{2+} превращаются в ионы Fe^{3+} , ионы Sn^{2+} - в ионы Sn^{4+} , сульфит-ионы SO_3^{2-} - в сульфат-ионы SO_4^{2-} , а нитрит-ионы NO_2^- - в нитрат-ионы NO_3^- .

Свойства соединений марганца

10.3.4. Восстановительные свойства соединений марганца (II)

Налейте в пробирку 3-4 капли раствора сульфата марганца (II) и прибавьте такой же объем 2 М раствора NaOH . Отметьте цвет образовавшегося осадка. Пробирку с осадком оставьте стоять на воздухе, периодически взбалтывая. Наблюдайте постепенное побурение осадка, происходящее вследствие окисления гидроксида марганца (II) кислородом воздуха. Запишите процесс окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$ с помощью электронно-ионных уравнений.

10.3.5. Окислительные свойства соединений марганца (VII)

10.3.5.а. В три пробирки налейте по 3-4 капли раствора перманганата калия. В одну из них добавьте 2-4 капли серной кислоты, в другую столько же воды и в третью - столько же раствора щелочи. Во все три пробирки добавьте по несколько кристалликов сульфита натрия или нитрита калия. Наблюдайте изменение окраски раствора в каждой пробирке. Как изменилась степень окисления марганца в каждом случае? Напишите уравнения реакций.

10.3.5.б. В трех пробирках приготовьте растворы перманганата калия: в одной - подкисленный серной кислотой, в другой - нейтральный, в третьей - щелочной.

В каждую пробирку добавьте по 2-5 капель 0,1 н. раствора иодида калия. Во второй пробирке раствор слегка подогрейте. Наблюдайте изменения, происходящие в каждой пробирке. Какое вещество окрашивает раствор в желто-бурый цвет в первой пробирке? Какое вещество выпало в осадок во второй пробирке? Какое вещество окрасило раствор в зеленый цвет в третьей пробирке?

Напишите уравнения реакций для каждого случая, учитывая, что в щелочной среде иодид калия переходит в иодат KIO_3 .

Сделайте вывод о влиянии среды на восстановление перманганата калия.

10.3.5.в. Налейте в пробирку 3-5 капель раствора перманганата калия и добавьте столько же раствора соли марганца (II).

Отметьте обесцвечивание раствора и образование бурого осадка. Напишите уравнение реакции, учитывая, что в реакции участвует вода, а в результате реакции среда раствора становится кислой. Укажите окислитель и восстановитель.

Свойства соединений железа

10.3.6. Характерные реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+}

10.3.6.а. Несколько кристаллов FeSO_4 растворите в 1-2 мл дистиллированной воды. К 5-6 каплям приготовленного раствора сульфата железа (II) прилейте 2-3 капли раствора красной кровяной соли (гексацианоферрата(III)

калия). Отметьте цвет образовавшегося осадка турнбулевой сини. Напишите уравнение реакции в молекулярно-ионной форме.

10.3.6.б. Налейте в две пробирки по 5-6 капель раствора хлорида железа (III). В первую пробирку добавьте 2-3 капли раствора гексацианоферрата(II) калия (желтой кровяной соли) $K_4[Fe(CN)_6]$, а во вторую, одну каплю роданида аммония NH_4SCN . Наблюдайте появление осадка берлинской лазури в первой пробирке. Какой цвет этого осадка? Укажите цвет раствора во второй пробирке.

Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций, имея в виду, что роданид железа (III) $Fe(SCN)_3$ является малодиссоциирующим соединением.

10.3.7. *Восстановительные свойства соединений железа (II) в кислой среде*

В две пробирки налейте по 5-6 капель растворов перманганата калия и дихромата калия. В каждую пробирку добавьте по 10 капель 1М раствора серной кислоты, а также по несколько кристаллов сульфата железа (II). Как изменяются цвета растворов в пробирках?

Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций. Сделайте вывод о восстановительных свойствах соединений железа (II).

10.3.8. *Окислительные свойства соединений железа (III)*

10.4.8.а. К 5-6 каплям раствора хлорида железа (III) прилейте столько же капель раствора иодида калия. Обратите внимание на приобретение раствором красно-бурой окраски вследствие образования свободного иода I_2 .

Напишите уравнение реакции восстановления хлорида железа (III) до хлорида железа (II).

10.3.8.б. К 5-6 каплям раствора хлорида железа (III) добавьте 10 капель 1 М раствора серной кислоты и несколько кристаллов Na_2SO_3 . Содержимое пробирки немного подогрейте. Докажите с помощью характерной реакции, что произошло восстановление железа (III) до железа (II). Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод об окислительной способности соединений железа (III).

10.4. Контрольные вопросы.

Дописать уравнения реакций и уравнивать методом электронно-ионного баланса. Используя стандартные восстановительные потенциалы, указать в каком направлении может протекать процесс.

1. $NaCrO_2 + Cl_2 + NaOH = NaCl + \dots$
2. $KMnO_4 + KBr + H_2O = Br_2 + \dots$
3. $K_2Cr_2O_7 + K_2S + H_2SO_4 = S + \dots$
4. $KMnO_4 + Na_2SnO_2 + NaOH = Na_2SnO_3 + \dots$
5. $CrCl_3 + KMnO_4 + KOH = \dots$
6. $SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl = SnCl_4 + \dots$

7. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{HMnO}_4 + \dots$
8. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{SO}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \dots$
9. $\text{MnSO}_4 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} = \text{KCl} + \dots$
10. $\text{MnO}_2 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
11. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \dots$
12. $\text{Na}_2\text{FeO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
13. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{HCl} = \text{KNO}_3 + \dots$
14. $\text{MnSO}_4 + \text{NaBiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
15. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Sn} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + \dots$
16. $\text{PbO}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \dots$
17. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \dots$
18. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{FeCl}_2 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \dots$
19. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KClO} + \text{KOH} = \text{KCl} + \dots$
20. $\text{MnO}_2 + \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$
21. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{O}_2 + \dots$
22. $\text{NaCrO}_2 + \text{NaMnO}_4 + \text{NaOH} = \dots$
23. $\text{KMnO}_4 + \text{Sn} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + \dots$
24. $\text{MnCl}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} = \text{NaBr} + \dots$
25. $\text{MnO}_2 + \text{Cu} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \dots$
26. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \dots$
27. $\text{MnO}_2 + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \dots$
28. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH} + \text{PbO}_2 = \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \dots$
29. $\text{NaBrO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \dots = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots + \text{CO}_2$
30. $\text{MnO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \dots$
31. $\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \dots$
32. $\text{CrSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \dots$
33. $\text{MnO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cl}_2 + \dots$
34. $\text{NaMnO}_4 + \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \dots$
35. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} + \text{KClO}_3 = \text{KCl} + \dots$
36. $\text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \dots$
37. $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \dots$
38. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \dots$
39. $\text{FeCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \dots$
40. $\text{Na}_2\text{S} + \text{Cd} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{CdS} + \dots$
41. $\text{Al} + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} = \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \dots$
42. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mn} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \dots$
43. $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} + \text{Hg} = \text{HgCl}_2 + \dots$
44. $\text{KMnO}_4 + \text{PH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \dots$
45. $\text{Zn} + \text{NaMnO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \dots$
46. $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
47. $\text{TiCl}_3 + \text{HCl} + \text{KMnO}_4 = \text{TiCl}_4 + \dots$
48. $\text{HBr} + \text{MnO}_2 = \text{Br}_2 + \dots$
49. $\text{AsH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$
50. $\text{NaMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \dots$
51. $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \dots$

52. $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SnO}_2 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + \dots$
53. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HBrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Br}_2 + \dots$
54. $\text{KMnO}_4 + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \dots$
55. $\text{KBr} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \text{Br}_2 + \dots$
56. $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \dots$
57. $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + \dots$
58. $\text{CuCl}_2 + \text{NaI} = \text{I}_2 + \text{CuI} + \dots$
59. $\text{KMnO}_4 + \text{AsH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \dots$
60. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} = \text{KNO}_2 + \dots$
61. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} = \text{SnCl}_4 + \dots$
62. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{S} + \dots$
63. $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
64. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \dots$
65. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} + \text{KClO} = \text{KCl} + \dots$
66. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \dots$
67. $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} + \dots$
68. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
69. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} (\text{конц}) = \text{Cl}_2 + \dots$
70. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
71. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KNO}_3 + \dots$
72. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{TiCl}_3 + \text{HCl} = \text{TiCl}_4 + \text{CrCl}_3 + \dots$
73. $\text{SnCl}_2 + \text{KBrO} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + \dots$
74. $\text{NaIO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaI} + \dots$
75. $\text{FeCl}_2 + \text{MnO}_2 + \text{HCl} = \dots$
76. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} = \text{KNO}_2 + \dots$
77. $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \dots$
78. $\text{SnCl}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \dots$
79. $\text{Br}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HBrO}_3 + \dots$
80. $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{HCl} = \text{VOCl}_2 + \dots$
81. $\text{KMnO}_4 + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$
82. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}[\text{SnCl}_3] + \text{HCl} = \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + \dots$
83. $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \dots$
84. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Br}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{FeO}_4 + \dots$
85. $\text{Na}_2\text{FeO}_4 + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \dots$
86. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HI} = \text{FeI}_2 + \dots$
87. $\text{Zn} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} = \text{NH}_3 + \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \dots$
88. $\text{Al} + \text{KNO}_3 + \text{KOH} = \text{NH}_3 + \text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \dots$
89. $\text{KNO}_3 + \text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \dots$
90. $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KNO}_3 + \dots$
91. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
92. $\text{MnSO}_4 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{MnO}_2 + \dots$
93. $\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \dots$
94. $\text{KMnO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$
95. $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{KOH} = \text{KCl} + \dots$
96. $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \dots$

97. $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{S} + \text{Cr}(\text{OH})_3 + \dots$
 98. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} + \text{KClO} = \text{KCl} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
 99. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{KNO}_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \dots$
 100. $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 = \text{NO}_2 + \dots$

Занятие № 11. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Лабораторная работа

11.1. Цель и задачи работы: изучение взаимодействия металлов с растворами солей, кислот и щелочей в зависимости от их восстановительных потенциалов с последующим определением состава продуктов реакции.

11.2. Объекты и средства исследования: 2 М растворы CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HCl , H_2SO_4 , NaOH , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; H_2SO_4 конц., HNO_3 конц. Металлы: Cu , Zn , Al ; MnO_2 .

11.3. Программа работы

11.3.1. Взаимодействие металлов с растворами солей

Возьмите две пробирки. В одну пробирку налейте 5-10 капель раствора сульфата меди, в другую - столько же ацетата свинца.

В каждую пробирку опустите по кусочку цинка и оставьте на 3-4 минуты. Объясните наблюдаемые явления и подтвердите их соответствующими молекулярными и электронно-ионными уравнениями реакций. Исходя из ряда напряжений металлов, установите термодинамическую устойчивость или неустойчивость металлов в соответствующих процессах.

11.3.2. Взаимодействие с соляной и серной разбавленной кислотами

Возьмите две пробирки. В одну пробирку налейте 5-10 капель раствора соляной кислоты, в другую - столько же разбавленной серной. Опустите в каждую пробирку по кусочку алюминия. Нагрейте. Объясните, почему в первый момент растворение алюминия идет медленно? Какой газ выделяется?

Напишите молекулярные и электронно-ионные уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель. Сделайте вывод о термодинамической устойчивости различных металлов в данных средах.

11.3.3. Влияние сильных окислителей на растворение металлов в соляной кислоте

Возьмите две пробирки. В каждую налейте 5-10 капель раствора соляной кислоты и бросьте по кусочку меди. Идет ли растворение? Объясните причину.

В одну из пробирок добавьте немного диоксида марганца (на кончик стеклянной лопаточки), в другую - 2-3 капли дихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Нагрейте. Наблюдайте происходящие явления. Какие вещества будут окислителями? Какую роль играет в реакциях соляная кислота? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

11.3.4. Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой (Опыт проводите под тягой!)

Возьмите две пробирки. Налейте осторожно в каждую по 5-10 капель концентрированной серной кислоты. Бросьте в одну пробирку кусочек цинка, в другую - меди. Подогрейте осторожно. Что наблюдаете? Как влияет активность металла на восстановление серной кислоты? Опыт подтвердите молекулярными и электронно-ионными уравнениями реакций.

11.3.5. Взаимодействие металлов с концентрированной и разбавленной азотной кислотой (Опыт проводите под тягой!)

11.3.5а. Возьмите две пробирки. Налейте в каждую по 5-10 капель концентрированной азотной кислоты. Бросьте в одну пробирку кусочек цинка, в другую - меди.

Наблюдайте происходящие явления. Какой газ выделяется? Влияет ли активность металла на степень восстановления азотной кислоты? Ответ подтвердите молекулярными и электронно-ионными уравнениями реакций.

11.3.5б. Налейте в те же две пробирки небольшое количество воды, т.е. реакция уже будет идти с разбавленной азотной кислотой. Наблюдайте происходящие явления. Какой газ выделяется?

Как влияет активность металла на степень восстановления разбавленной азотной кислоты? Ответ подтвердите молекулярными и электронно-ионными уравнениями реакций.

11.3.6. Взаимодействие металлов с растворами щелочей

В пробирку налейте 5-10 капель раствора щелочи. Бросьте кусочек алюминия. Нагрейте. Наблюдайте растворение металла. Какой газ выделяется? Какое вещество играет роль окислителя? Какова роль щелочи?

Напишите молекулярное и электронно-ионное уравнение реакции.

11.4. Контрольные вопросы

11.4.1. Рассмотрите термодинамическую возможность процесса. Составьте уравнения термодинамически возможных реакций, используя электронно-ионный метод:

1. Алюминия с водой; раствором щелочи; концентрированной серной кислотой;

2. Меди с разбавленной серной кислотой в присутствии растворенного кислорода; цинка с раствором щелочи; концентрированной азотной кислотой;

3. Железа с разбавленной и концентрированной серной кислотой; с водой. Возможно ли растворение железа в щелочах?

4. Магния с водой; с разбавленной серной кислотой. Возможна ли реакция магния со щелочами, с концентрированной азотной кислотой?

5. Хрома с водой в присутствии растворенного кислорода; с раствором щелочи, содержащем кислород; с соляной и концентрированной азотной кислотой;

6. Никеля с разбавленной и концентрированной серной кислотой; с водой. Возможно ли растворение никеля в щелочах?

7. Меди с соляной кислотой, содержащей растворенный кислород; с концентрированной серной кислотой. Возможно ли растворение меди в разбавленной серной кислоте, не содержащей окислителей?

8. Свинца с разбавленной и концентрированной серной кислотой; с уксусной кислотой в присутствии растворенного кислорода;

9. Серебра с соляной кислотой в присутствии перманганата калия; с концентрированной азотной кислотой. Возможна ли реакция серебра с водой?

10. Олова с водой; с водным раствором гидроксида натрия; с концентрированной серной кислотой;

11. Бериллия с водой, с водным раствором щелочи; с соляной кислотой;

12. Свинца с 1 М раствором гидроксида натрия; с водой; с концентрированной серной кислотой;

13. Свинца и цинка с 0,001 М раствором гидроксида калия. Объясните, почему свинец не растворяется в разбавленной серной кислоте, а цинк растворяется; растворяется ли свинец в концентрированной серной кислоте?

14. Сравните бериллий и серебро по их устойчивости в воде, растворах щелочей, в соляной и разбавленной азотной кислоте;

15. Почему цинк растворяется в растворе гидроксида натрия и в соляной кислоте, а медь не растворяется? Реагирует ли медь с водой в присутствии растворенного кислорода?

16. Свинца с 10^{-6} М раствором гидроксида натрия; с раствором уксусной кислоты в присутствии кислорода; с концентрированной азотной кислотой;

17. Алюминия и меди с водой; с концентрированной серной кислотой;

18. Можно ли применять алюминий в качестве конструкционного материала в кислых, щелочных и нейтральных средах?

19. Можно ли применять железо и его сплавы в качестве конструкционного материала в щелочных, кислых и нейтральных водных средах?

20. Какие металлы можно применять в качестве конструкционного материала в разбавленной и концентрированной серной кислоте? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

21. Почему электролит (30 % серная кислота) не растворяет пластины свинцового аккумулятора? Будет ли растворяться свинец в концентрированной серной кислоте и в растворе щелочи?

22. В каких средах (нейтральных, щелочных или кислых) никелевое покрытие использовать нельзя? Ответ обоснуйте.

23. Сравните алюминий и серебро по их устойчивости в воде, растворах щелочей и разбавленных серной и азотной кислот.

24. Меди с концентрированной азотной кислотой; с разбавленной серной кислотой, содержащей растворенный кислород; с раствором щелочи;

25. Магния с водой; с разбавленной серной кислотой; с концентрированной азотной кислотой;

26. Железа с раствором щелочи; с разбавленной серной кислотой; с концентрированной серной кислотой;

27. Хрома с водой; с раствором щелочи в присутствии растворенного кислорода; с соляной и серной концентрированными кислотами;

28. Свинец используется в качестве покрытия для металлических конструкций, эксплуатируемых в нейтральных средах и в разбавленной серной кислоте. Можно ли использовать такие покрытия в среде концентрированной азотной кислоты и в 1М растворе щелочи? Ответ обоснуйте.

29. Цинка в водой; с раствором гидроксида натрия, с концентрированной серной кислотой;

30. Концентрированную серную кислоту транспортируют в стальных цистернах. Обоснуйте применимость этого метода. Можно ли использовать железо в качестве конструкционного материала в разбавленной серной кислоте?

Занятие № 12. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

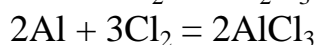
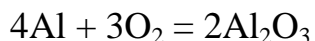
Коррозия – самопроизвольное разрушение металлов, вследствие физико-химического взаимодействия их с окружающей средой.

По характеру разрушения коррозионные процессы можно разделить на *сплошную* коррозию и *локальную* (местную) коррозию. В первом случае поверхность металла окисляется с одинаковой скоростью на всех участках поверхности. Во втором случае на поверхности металла появляются участки с большей скоростью коррозии, там появляются пятна, трещины и другие повреждения.

Один из видов локальной коррозии – селективная, или избирательная, она происходит в сплавах, где разрушаются кристаллы наиболее активного металла. Другой вид локальной коррозии – межкристаллитная коррозия, она происходит по границам кристаллитов.

По механизму действия коррозия бывает химической и электрохимической.

Химическая коррозия возникает, когда металл эксплуатируется в среде, не проводящей электрический ток: растворы неэлектролитов, сухая атмосфера воздуха (влажность менее 65%, температура менее 100°C или влажность более 65%, температура более 100°C). В сухой атмосфере воздуха происходит взаимодействие металлов с газами, такими как: O_2 и Cl_2 :



При химической коррозии окисление металла и восстановление газа происходит одновременно, на одном участке поверхности, т. е. они пространственно не разделены.

Электрохимическая коррозия протекает в электропроводных средах: растворах кислот, щелочей, солей, во влажной атмосфере воздуха (влажность более 65%, температура менее 100°C). В этих условиях возможна конденсация паров воды на поверхности металлов. Электрохимическая коррозия проявляется в следующих случаях:

1. Два металла, взятые в виде кусков, пластин, проволоки контактируют друг с другом и раствором электролита, при этом более активный металл будет анодом, он будет окисляться, а менее активный металл будет катодом, на нём будет происходить восстановление частиц электролита.

2. Если поверхность металла окислена, то тоже возможна электрохимическая коррозия, при этом окисленные участки будут катодом, а не окисленные – анодом.

3. Причиной электрохимической коррозии могут быть и примеси других металлов, более или менее активных, чем основной.

4. Коррозионная гальванопара может возникнуть и за счёт разной концентрации растворов, касающихся металлической поверхности на разных участках.

5. Электрохимическая коррозия может протекать и тогда, когда разные части металлического изделия находятся в разных условиях, неодинаково нагреты, освещены и т. д.

Рассмотрим образование коррозионной гальванопары на примере латуни: контакт Zn – Cu, при этом более активный цинк ($E^0 = -0,76 \text{ В.}$) будет анодом, а менее активная медь ($E^0 = +0,34 \text{ В.}$) – катодом, коррозионная среда хлороводородная кислота,

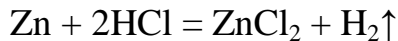
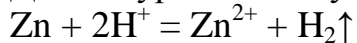


анодный процесс: $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$ - окисление

катодный процесс: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ - восстановление

Перетекание электронов с анодных участков на катодные называется *катодной поляризацией*. Снятие электронов с катодных участков ионами водорода называется *водородной деполяризацией*, а ионы водорода – *деполяризаторами*. В кислых средах, не содержащих растворённого кислорода, коррозия протекает только с водородной деполяризацией.

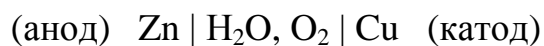
Данное уравнение будет выглядеть так:



Продукты коррозии: ZnCl_2 и $\text{H}_2 \uparrow$. Хлорид цинка - растворимая в воде соль, значит, она не защищает поверхность металла, и растворение цинка идёт до конца.

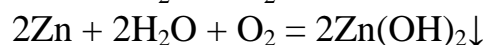
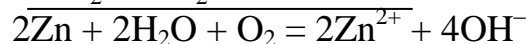
Вывод: латунные изделия нельзя эксплуатировать в кислой среде.

Рассмотрим коррозию латуни во влажной атмосфере воздуха.



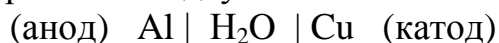
анодный процесс: $2 \quad \text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$

катодный процесс: $1 \quad 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e = 4\text{OH}^-$



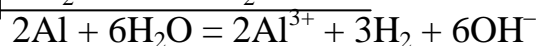
Вывод: латунные изделия можно эксплуатировать во влажной атмосфере воздуха, так как образуется нерастворимое соединение, защищающее поверхность от дальнейшей коррозии. Процесс идёт с кислородной деполяризацией.

Рассмотрим пример контакта двух металлов Al – Cu:



анодный процесс: $2 \quad \text{Al} - 3e = \text{Al}^{3+}$

катодный процесс: $3 \quad 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



Процесс идёт с водородной деполяризацией.

Термодинамическая вероятность электрохимической коррозии.

Основной причиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в данной среде. Так как коррозия –

процесс самопроизвольный, то изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G < 0$, $A_{\max} = -\Delta G$, работа электрического тока $A_{\max} = nF\Delta E$, где $\Delta E = E_K - E_A$ – разность потенциалов катодного и анодного процессов. Следовательно, если $\Delta E > 0$, то $E_K > E_A$. Таким образом, чтобы процесс коррозии не шёл самопроизвольно, мы должны выбрать такой металл, для которого $E_K < E_A$.

Классификация металлов по их термодинамической неустойчивости в наиболее распространённых коррозионных средах.

1. Кислая среда (без кислорода).

Катодный процесс: $2H^+ + 2e = H_2$, $E_K = 0$, $\Delta E > 0$, $E_A < 0$, т. е. в кислой среде по ряду напряжений металлов будут подвергаться коррозии металлы от Li до W включительно.

2. Нейтральная среда (без кислорода).

Катодный процесс: $H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$, $E_{H_2O/H_2}^{\circ} = -0,41$ В, т. е. во влажной атмосфере воздуха подвергаются коррозии металлы от Li до Fe включительно.

3. Нейтральная среда (с растворённым кислородом).

Катодный процесс: $2H_2O + O_2 + 4e = 4OH^-$, $E_{2H_2O+O_2/4OH^-}^{\circ} = 0,815$ В, т. е. в нейтральной среде будут корродировать металлы от Li до Ag включительно.

4. Кислая среда (с растворённым кислородом).

Катодный процесс: $4H^+ + O_2 + 4e = 2H_2O$, $E_{O_2/H_2O}^{\circ} = 1,23$ В. Металлы, имеющие меньший электродный потенциал, от Li до Hg включительно будут корродировать в кислой среде в присутствии кислорода.

Во всех коррозионных средах устойчиво только золото.

Методы защиты от коррозии

Существует 4 основных метода защиты от коррозии:

1. Легирование
2. Защитные покрытия (металлические и неметаллические)
3. Антикоррозионная обработка среды (деаэрация, ингибиторы)
4. Электрохимическая защита.

1. Легирование.

Легирование – создание коррозионно-стойких сплавов. Если в состав углеродной стали ввести легирующие добавки (Cr, Ni, Ti, Al, и т. д.), которые образуют прочные оксидные плёнки на поверхности металла, то, несмотря на небольшое количество добавок, на поверхности металла образуется прочная защитная пленка оксидов. Но недостатком легирования является то, что основной металл устойчив только во влажной атмосфере воздуха и в воде.

2. Защитные покрытия.

Защитные покрытия бывают металлические и неметаллические.

2.1 Металлические покрытия – лужение, покрытие оловом, никелирование, хромирование, цинкование и др.

Покрытие наносят погружением детали в расплавленный металл, а так же напылением и электролизом. Метод электролиза с растворимым анодом называется *гальваностегия*.

Рассмотрим пример хромирования.

В электролизёр заливают электролит $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, хром делают анодом, он будет окисляться, посылая в раствор ионы хрома, а катодом делают деталь, на которую нужно нанести металлическое покрытие, на ней будут восстанавливаться ионы хрома, покрывая деталь ровным слоем хрома:

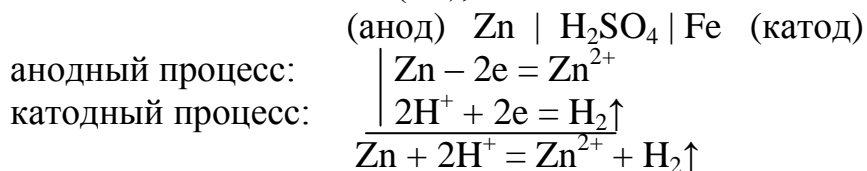
анодный процесс: $\text{Cr}^0 - 3e = \text{Cr}^{3+}$

катодный процесс: $\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}^0$

Механизм защитного действия металлического покрытия.

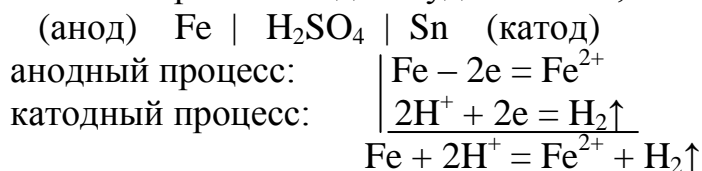
Пока металлическое покрытие не повреждено, оно защищает металл от коррозии. Существует 2 вида покрытия: анодное и катодное. Анодным называется покрытие более активным металлом, чем основной, катодным называют покрытие менее активным металлом, чем основной.

Пример: железная пластина покрыта цинковым покрытием. При повреждении покрытия возникает коррозионная гальванопара, где анодом будет более активный металл (Zn), а катодом – менее активный (Fe).



Вывод: анодное покрытие защищает металл как механически, так и электрохимически, так как при повреждении покрытия разрушается металл покрытия, а не основной металл.

Рассмотрим пример с лужёным железом. В этом случае при повреждении сплошности покрытия анодом будет железо, как более активный металл:

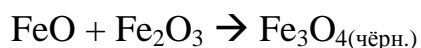
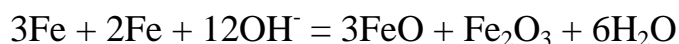
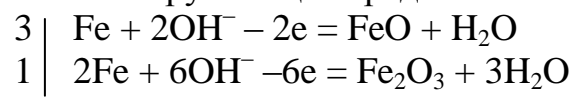


Вывод: катодное покрытие только механически защищает основной металл, так как при повреждении покрытия разрушается основной металл.

3.2. Неметаллические покрытия.

Химические покрытия.

Оксидирование - покрытие изделия оксидной плёнкой. Например: железо можно поместить в 40% раствор гидроксида натрия, нагретый до 140°C , содержащий нитрат или хромат калия. При этом железо окисляется, и образуется пленка из смешанных оксидов, защищающая поверхность металла от воздействия окружающей среды:



Фосфатирование. Создание на поверхности изделия защитной плёнки из трудно растворимых фосфатов и гидрофосфатов марганца и железа.

Лакокрасочные покрытия. Краска, содержащая олифу и красящий пигмент, препятствует процессу коррозии.

3. Антикоррозионная обработка среды.

Антикоррозионная обработка среды применяется для замкнутых объёмов. Например, *деаэрация* – удаление кислорода из раствора, используется для паровых котлов.

Ингибиторы – замедлители коррозии, это поверхностноактивные вещества, которые адсорбируются на поверхности металлов, т. е. они покрывают изделие адсорбционной плёнкой и таким образом защищают его от коррозии. Ингибиторы бывают летучие и контактные.

4. Электрохимические методы защиты от коррозии.

Протекторная защита. К основному металлу присоединяют кусок из более активного металла и при образовании гальванопары, этот металл будет растворяться, а основной металл останется неповреждённым.

Катодная защита. К защищаемому изделию присоединяют кусок металла и подают небольшое напряжение, так, чтобы основной металл являлся катодом, а вспомогательный – анодом, тогда будет происходить электролиз с растворимым анодом и основной металл будет защищён.

Лабораторная работа.

12.1. Цель и задачи работы: определение причин коррозии металлов, термодинамической возможности протекания процесса коррозии, механизма процесса (химический или электрохимический), изучение факторов, тормозящих коррозию.

12.2. Объекты и средства исследования: образцы металлов: железо, железо, оцинкованное и луженое, цинк, медь, алюминий; 2 М растворы HCl, H₂SO₄; 0,2 М растворы CuSO₄ и Hg(NO₃)₂; 0,5 М раствор NaCl; 1 М раствор K₃[Fe(CN)₆]; кристаллический CrO₃.

12.3. Программа работы

12.3.1. Влияние образования гальванопары на скорость коррозии

12.3.1а. Меднение цинка

В пробирку наливают 2-3 мл раствора CuSO₄ и опускают кусочек цинка. Через 3-4 минуты раствор сливают и промывают омедненный цинк в пробирке водой. Напишите уравнение реакции взаимодействия цинка с сульфатом меди.

Последующие пункты опыта выполняйте одновременно.

12.3.1б. Взаимодействие цинка с соляной кислотой

В пробирку наливают 2-3 мл соляной кислоты и опускают кусочек цинка. Напишите уравнение реакции.

12.3.1в. Взаимодействие омедненного цинка с соляной кислотой.

В пробирку наливают 2-3 мл соляной кислоты и опускают омедненный цинк. Опишите работу коррозионной гальванопары Zn-Cu:



Приведите уравнения анодного и катодного процессов, укажите продукт коррозии. С какой деполяризацией идет процесс? В какой из пробирок процесс идет энергичнее и почему? Сравните величины потенциалов катодного E_k и анодного E_a процессов и сделайте вывод о причине самопроизвольной работы коррозионной гальванопары Zn-Cu в среде HCl.

12.3.2. Химическая и электрохимическая коррозия алюминия

Кусочек алюминиевой проволоки длиной 4-5 см зачищают наждачной бумагой, сгибают ее дугой и опускают концами в пробирку с раствором $Hg(NO_3)_2$. Составьте уравнение протекающей реакции.

Алюминиевую проволоку достают из раствора нитрата ртути, промокают фильтровальной бумагой и опускают один конец проволоки в пробирку с водой, а другой оставляют на воздухе.

Напишите уравнение реакции, происходящей при химической коррозии алюминия. Укажите причину самопроизвольного протекания химической коррозии алюминия в сухой атмосфере воздуха.

Опишите работу гальванопары Al-Hg в нейтральной водной среде. Укажите причину самопроизвольного протекания электрохимической коррозии алюминия в этих условиях.

12.3.3. Активаторы коррозии

Поместите в две пробирки по кусочку алюминиевой проволоки и добавьте к ним раствор сульфата меди, слегка подкисленный серной кислотой. В одну пробирку прилейте несколько капель раствора хлорида натрия. Что наблюдается в обеих пробирках? В какой из них реакция протекает быстрее? Разрушает ли защитную оксидную пленку на алюминиевой проволоке сульфат-ион? Объясните результат опыта и опишите работу коррозионной гальванопары при повреждении оксидной пленки на алюминии активирующими ионами.

12.3.4. Ингибиторы коррозии

Налейте в пробирку 2-3 мл раствора соляной кислоты, поместите туда же железный образец и подогрейте до начала выделения водорода. Затем насыпьте в эту пробирку немного кристалликов оксида хрома (VI). Наблюдайте за интенсивностью выделения водорода. Сделайте предположение о механизме защитного действия оксида хрома (VI), исходя из представлений о его окислительно-восстановительных свойствах. Составьте уравнение реакции окисления железа с образованием оксидной защитной пленки Fe_3O_4 .

12.3.5. Изучение свойств катодных и анодных покрытий

В две пробирки налейте по 3-4 капли раствора серной кислоты и по 3-4 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, который является характерным реактивом для обнаружения ионов Fe^{2+} .

В одну пробирку опустите полоску оцинкованного железа, в другую - полоску луженого железа с нанесенными на них глубокими царапинами. Выдержите металлические образцы в растворе 2-3 мин, затем осторожно слейте раствор и осмотрите образцы. На каком из образцов в местах срезов и царапин появились продукты синего цвета? Отметьте свои наблюдения и сделайте выводы о том, какое покрытие более надежно защищает железное изделие от

коррозии: катодное или анодное? Опишите работу коррозионных гальванопар $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Fe}$ и $\text{Fe} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Sn}$.

12.4. Контрольные вопросы

Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии.

Гальванопара образуется при следующих условиях:

1. при механическом повреждении сплошности катодного покрытия на стальном изделии во влажной атмосфере воздуха;
2. при механическом повреждении сплошности анодного покрытия на стальном изделии в среде соляной кислоты;
3. на поверхности алюминиевого изделия с медными заклепками во влажной атмосфере воздуха;
4. на поверхности стального изделия с цинковым протектором в нейтральной водной среде (морская вода) в присутствии растворенного кислорода. Можно ли использовать в качестве протектора в этом случае олово?
5. при механическом повреждении сплошности анодного покрытия на стальном изделии во влажной атмосфере воздуха. Надежна ли защита при помощи анодного покрытия?
6. при коррозии латуни (сплав цинка с медью) во влажной атмосфере воздуха. В какой среде латунные изделия обладают большей коррозионной устойчивостью: в кислой среде или во влажной атмосфере воздуха?
7. на поверхности стального изделия с магниевым протектором в нейтральной водной среде, содержащей растворенные соли (NaCl , Na_2SO_4) в присутствии растворенного кислорода;
8. гальванопара Al-Hg находится в нейтральной водной среде. Возможно ли образование оксидной защитной пленки на алюминии в этом случае?
9. при механическом повреждении анодного покрытия на стальном изделии во влажной атмосфере воздуха. Надежен ли такой способ защиты от коррозии?
10. магниево-алюминиевый сплав эксплуатируется во влажной атмосфере воздуха. В какой среде кислой или нейтральной этот сплав будет обладать большей коррозионной устойчивостью? Ответ обоснуйте.
11. при повреждении анодного покрытия на стальном изделии в нейтральной среде.
12. при повреждении катодного покрытия на стальном изделии в растворе соляной кислоты. Надежна ли защита при помощи катодных покрытий?
13. Можно ли ставить никелированные заклепки на железные листы? Если контакт этих двух металлов недопустим, то какие заклепки вы применили бы в данном случае? Коррозионная среда - влажная атмосфера воздуха;
14. Можно ли ставить стальные заклепки на никелированное изделие? Коррозионная среда - раствор соляной кислоты.

15. Медное изделие, паянное серебром, эксплуатируется во влажной атмосфере воздуха. Является ли коррозионный процесс в данном случае термодинамически возможным?

16. Медное изделие, паянное серебром, эксплуатируется в растворе соляной кислоты. Является ли коррозионный процесс в этом случае термодинамически возможным?

17. Изделие из серого чугуна эксплуатируется во влажной атмосфере воздуха.

18. Стальное изделие с магниевым протектором эксплуатируется в нейтральном растворе хлорида натрия.

19. Никелированное стальное изделие при эксплуатации в нейтральной водной среде получило механическое повреждение покрытия. Надежен ли этот способ защиты от коррозии?

20. Объясните причину коррозионной устойчивости магниево-алюминиевого сплава во влажной атмосфере воздуха. Будет ли устойчив этот сплав под кислой пленкой влаги?

21. Стальное изделие, паянное оловом, эксплуатируется во влажной атмосфере воздуха. Допустим ли этот способ соединения стальных деталей?

22. Алюминиевые листы, соединенные медными заклепками, установлены в резервуаре с водой, не содержащей агрессивных хлорид-ионов и кислорода. Будет ли коррозионноустойчивым такой контакт двух металлов? Допустим ли такой контакт в водной среде, содержащей хлорид-ионы?

23. В каком случае быстрее произойдет коррозионное разрушение в гальванопаре Al-Cu: в разбавленном растворе серной кислоты, содержащем хлорид натрия или не содержащем его и почему?

24. С какой деполяризацией протекает коррозионный процесс на поверхности изделия из магниево-алюминиевого сплава во влажной атмосфере воздуха в приморском районе (учтите возможность попадания хлорида натрия на поверхность металла).

25. Гальванопара образуется на поверхности луженого стального изделия с поврежденным слоем покрытия, находящемся в нейтральной водной среде.

26. Гальванопара образуется на поверхности оцинкованного железа при условии нарушения покрытия во влажной атмосфере воздуха.

27. Изделие из чугуна эксплуатируется в нейтральной водной среде.

28. Чугунная деталь автомобиля во влажной атмосфере воздуха, содержащей CO_2 . Надежна ли защита от коррозии этой детали при помощи цинкового протектора?

29. При эксплуатации никелированного стального изделия под кислой пленкой влаги образовались повреждения в никелевом покрытии.

30. Почему изделия из оцинкованного железа коррозионноустойчивы в нейтральной пленке влаги и неустойчивы в кислой и щелочной пленке влаги. Ответ обоснуйте.

Занятие № 13. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Лабораторная работа

13.1. Цель и задачи работы: изучение процессов гидролиза солей различного типа. Установление влияния температуры, разбавления, реакции среды, заряда иона-комплексобразователя на степень гидролиза солей.

13.2. Объекты и средства исследования: 1М растворы солей Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CH_3COONa , NaCl , SbCl_3 . HCl конц., 25% раствор NaOH , 0,1М раствор соли Мора, 1% спиртовой раствор фенолфталеина; универсальная индикаторная бумага, пробирки, предметные стекла.

13.3. Программа работы

13.3.1. Определение pH среды при гидролизе солей в водных растворах.

На кусочки универсальной индикаторной бумаги, помещенные на предметное стекло, нанесите по капле растворов Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NaCl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Сравните окраску каждого раствора с контрольной шкалой и определите pH каждого из растворов. Напишите уравнения гидролиза указанных солей.

13.3.2. Влияние температуры на степень гидролиза

Налейте в пробирку 1 мл раствора ацетата натрия и добавьте одну каплю раствора фенолфталеина. Нагрейте раствор до кипения, затем быстро охладите его в струе холодной воды.

Наблюдайте изменение окраски после каждой операции. На основании наблюдений сделайте вывод об изменении степени гидролиза при повышении температуры раствора.

13.3.3. Влияние разбавления на степень гидролиза

Налейте в пробирку 1 мл раствора хлорида сурьмы (III). Постепенно разбавляйте раствор дистиллированной водой. Наблюдайте выпадение обильного осадка.

Составьте уравнение реакции гидролиза и сделайте вывод о влиянии разбавления на степень гидролиза.

13.3.4. Влияние реакции среды на гидролиз

В пробирку с осадком, полученным в результате предыдущего опыта добавьте 5-6 капель хлороводородной кислоты. Напишите уравнение реакции растворения осадка. Сделайте вывод о влиянии pH среды на гидролиз растворов солей разных типов.

13.3.5. Реакция совместного гидролиза

Налейте в пробирку 1 мл раствора сульфата алюминия и добавьте равное количество раствора карбоната натрия. Наблюдайте выпадение осадка и выделение газа. Составьте уравнение реакции и сделайте вывод о необратимом гидролизе некоторых солей.

13.4. Контрольные вопросы

13.4.1. Составьте ионные уравнения гидролиза водных растворов солей по первой ступени. Укажите реакцию среды.

1. нитрат хрома (III), цианид аммония, силикат натрия;

2. карбонат аммония, сульфат железа (II), сульфат калия;
3. оксалат рубидия, хлорид калия, нитрат цинка;
4. сульфид натрия, сульфат цинка, ацетат алюминия;
5. хлорид железа (III), сульфид аммония, фторид натрия;
6. цианид калия, сульфит аммония, нитрат бария;
7. нитрат меди (II), формиат калия, формиат аммония;
8. фторид цезия, карбонат аммония, сульфат железа (III);
9. силикат калия, нитрат железа (II), оксалат калия;
10. хлорид магния, сульфат натрия, ацетат аммония;
11. карбонат калия, ацетат меди (II), селенат натрия;
12. иодид железа (II), нитрат магния, оксалат аммония;
13. сульфит калия, цианид натрия, ацетат свинца;
14. нитрат цинка, бромид калия, цианид рубидия;
15. карбонат цезия, хлорид кобальта (II), формиат меди (II);
16. ацетат калия, иодид магния, сульфит аммония;
17. фторид аммония, сульфат железа (III), ацетат лития;
18. фосфат натрия, ацетат никеля, хлорид бериллия;
19. бромид аммония, оксалат натрия, сульфид аммония;
20. формиат цезия, хлорид аммония, фосфат калия;
21. бромид никеля, сульфид магния, нитрат серебра;
22. селенат меди (II), нитрит калия, формиат аммония;
23. роданид калия, фторид аммония, ацетат калия;
24. сульфит рубидия, иодид бария, силикат аммония;
25. сульфат аммония, формиат кобальта (II), сульфид цезия;
26. сульфат железа (II), хлорид калия, карбонат калия;
27. бромид калия, хлорид кобальта (II), фосфат калия;
28. ацетат калия, сульфат цинка, сульфат аммония;
29. цианид калия, карбонат аммония, сульфат железа (II);
30. сульфат магния, формиат калия, сульфид аммония;
31. нитрит аммония, карбонат калия, сульфат натрия;
32. сульфат аммония, ацетат натрия, сульфид аммония,
33. цианид цинка, нитрат натрия, формиат калия;
34. нитрат серебра, фосфат калия, сульфат никеля;
35. фторид натрия, сульфат железа (II), ацетат аммония;
36. сульфат магния, сульфит калия, сульфид аммония;
37. хлорид бериллия, сульфит аммония, сульфид натрия;
38. ацетат меди, ацетат натрия, хлорид олова (II);
39. хлорид никеля, карбонат калия, хлорид сурьмы (III);
40. бромид аммония, силикат калия, формиат аммония.

13.4.2. Укажите, в каком направлении будет смещаться равновесие гидролиза соли, название которой подчеркнуто

- а) при введении в раствор *сильной кислоты*;
- б) при введении в раствор *щелочи*;
- в) при нагревании раствора

г) при разбавлении раствора

13.4.3. Рассчитайте для 0,01 моль/л раствора этой соли константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора.

Таблица 1.
Константы диссоциации кислот (25⁰С)

Кислота	Формула	K_a	pK_a
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,40
Бромноватистая	$HBrO$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	8,70
Иодноватистая	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	10,64
Кремниевая	H_2SiO_3	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
		$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	$K_1 = 5,98 \cdot 10^{-3}$	2,22
		$K_2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$	6,98
		$K_3 = 3,89 \cdot 10^{-12}$	11,41
Селенистая	H_2SeO_3	$K_1 = 3,5 \cdot 10^{-3}$	2,46
		$K_2 = 5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Селеновая	H_2SeO_4	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$	1,89
Серная	H_2SO_4	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
		$K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
Сероводородная	H_2S	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-8}$	7,20
		$K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$	14,00
Тиосерная	$H_2S_2O_3$	$K_1 = 2,5 \cdot 10^{-1}$	0,60
		$K_2 = 1,9 \cdot 10^{-2}$	1,72
Угольная	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
		$K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Уксусная	CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфорноватистая	H_3PO_2	$8,0 \cdot 10^{-2}$	1,10
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	$K_1 = 7,6 \cdot 10^{-2}$	1,12
		$K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
		$K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$	12,38
Фосфорная (мета)	HPO_3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,60
Фтористоводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Хлорноватистая	$HCIO$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Цианистоводородная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,20
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		$K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Таблица 2.

Константы диссоциации оснований (25⁰С)

Основание	Формула	K_b	pK_b
Алюминия гидроксид	$Al(OH)_3$	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$	8,86
Аммония гидроксид	NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Бериллия гидроксид	$Be(OH)_2$	$K_2 = 5,00 \cdot 10^{-11}$	10,30
Железа (II) гидроксид	$Fe(OH)_2$	$K_2 = 2,30 \cdot 10^{-7}$	6,64
Железа (III) гидроксид	$Fe(OH)_3$	$K_3 = 2,00 \cdot 10^{-12}$	11,70
Кадмия гидроксид	$Cd(OH)_2$	$K_2 = 5,00 \cdot 10^{-3}$	2,30
Кобальта (II) гидроксид	$Co(OH)_2$	$K_2 = 4,00 \cdot 10^{-5}$	4,40
Кобальта (III) гидроксид	$Co(OH)_3$	$K_3 = 7,00 \cdot 10^{-13}$	12,15
Магния гидроксид	$Mg(OH)_2$	$K_2 = 2,50 \cdot 10^{-3}$	2,60
Марганца (II) гидроксид	$Mn(OH)_2$	$K_2 = 5,00 \cdot 10^{-4}$	3,30
Меди (II) гидроксид	$Cu(OH)_2$	$K_2 = 3,40 \cdot 10^{-7}$	6,47
Никеля гидроксид	$Ni(OH)_2$	$K_2 = 8,71 \cdot 10^{-6}$	5,06
Свинца гидроксид	$Pb(OH)_2$	$K_1 = 9,60 \cdot 10^{-4}$	3,02
		$K_2 = 3,00 \cdot 10^{-8}$	7,52
Серебра гидроксид	$AgOH$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	2,30
Хрома (III) гидроксид	$Cr(OH)_3$	$K_3 = 1,59 \cdot 10^{-8}$	7,80
Цинка гидроксид	$Zn(OH)_2$	$K_1 = 4,40 \cdot 10^{-5}$	4,35
		$K_2 = 2,00 \cdot 10^{-9}$	8,70

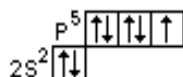
Занятие № 14. ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ VII ГРУППЫ (F, Cl, Br, I). ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНОВ

Строение внешних электронных оболочек галогенов: ns^2np^5 .

Хлор, бром, иод имеют d-подуровень, поэтому при переходе в возбужденное состояние спаренные электроны разъединяются и занимают свободные d-орбитали. В связи с этим хлор, бром, иод могут проявлять много степеней окисления.

Фтор отличается по свойствам от остальных галогенов, поэтому рассмотрим его свойства отдельно.

F: $1s^2 2s^2 2p^5$ (может проявлять степень только -1 , т.к. нет свободного d-подуровня).



Фтор - самый электроотрицательный элемент ($\text{ЭО} = 4$).

Химические свойства:

F – F - связь непрочная ($E_{\text{св.}} = 151 \text{ кДж/моль}$), так как из-за небольшого радиуса атомов фтора p-электронные облака оказываются слишком близко друг к другу, что приводит к их взаимному отталкиванию.

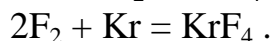
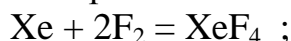
В соединениях с фтором связь атомов прочная, что объясняется высокой электроотрицательностью фтора.

H – F: $E_{\text{св.}} = 566 \text{ кДж/моль}$;

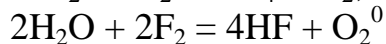
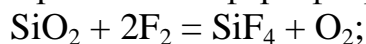
Si – F: $E_{\text{св.}} = 582 \text{ кДж/моль}$.

При образовании этих соединений получается большой выигрыш энергии, поэтому фтор так активно вступает во взаимодействие со многими элементами.

Фтор (газообразный) – сильнейший окислитель, энергично реагирует почти со всеми простыми веществами, также реагирует и с инертными газами:



Вода горит в атмосфере фтора.

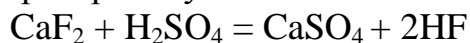


Кислород, азот, гелий, неон, аргон – не реагируют с фтором.

Соединения фтора:



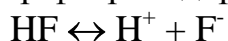
В лабораторных условиях:



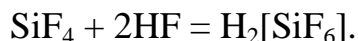
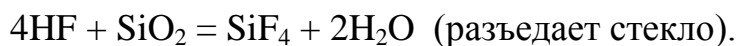
HF (фтороводород) – газ, ядовитый, не обладает резким запахом, растворяет белок.

$t_{\text{к}} = 19,5^\circ\text{C}$ (жидкий фтороводород).

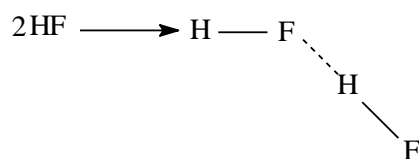
Раствор фтороводорода в воде – *плавиковая кислота*, слабая.



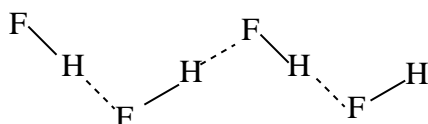
$$K_{\text{кисл}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$$



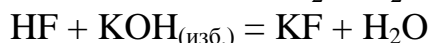
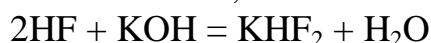
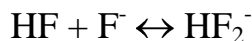
Фтороводород ассоциирован за счет образования водородной связи. В газообразном состоянии он существует в виде димера:



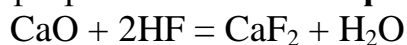
В жидком состоянии - в виде тетрамера:



Даже в водных растворах существует водородная связь иона фтора с молекулами фтороводорода:



Соли фтористой кислоты – **фториды**:

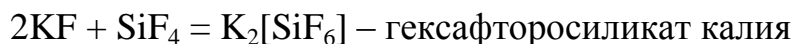


Фториды по Льюису бывают:

- основные: KF , CaF_2
- кислотные: SiF_4
- амфотерные: AlF_3

Согласно теории кислот и оснований Льюиса кислоты - это соединения, предоставляющие свободную электронную орбиталь для образования связи, а основания - пару электронов.

Кислотные и основные фториды реагируют друг с другом, амфотерные реагируют и с теми и с другими.

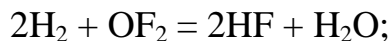


Известны соединения фтора с кислородом:

OF_2 (кислород имеет степень окисления +2) – дифторид кислорода.



OF_2 – сильнейший окислитель:



Хлор, бром, йод

Таблица 1. Степени окисления и соединения галогенов.

Галоген	Степень окисления	Соединения	Название
1	2	3	4
Хлор	-1	HCl, NaCl, KCl	Хлороводород, Хлориды
	+1	HClO NaClO	Хлорноватистая кислота Гипохлориты
	+3	HClO ₂ KClO ₂	Хлористая кислота Хлориты
Хлор	+5	HClO ₃ KClO ₃	Хлорноватая кислота Хлораты
	+7	HClO ₄ KClO ₄	Хлорная кислота Перхлораты
Бром	-1	HBr NaBr, KBr	Бромоводород Бромиды
	+1	HBrO KBrO	Бромноватистая кислота Гипобромиты
	+5	HBrO ₃ KBrO ₃	Бромноватая кислота Броматы
	+7	HBrO ₄ KBrO ₄	Бромная кислота Перброматы
Йод	-1	HI NaCl, KCl	Иодоводород Иодиды
	+1	HIО KIO	Иодноватистая кислота Гипоидиты
	+5	HIО ₃ NaIO ₃	Иодноватая кислота Иодаты
	+7	H ₅ IO ₆ NaIO ₄ Ba ₅ (IO ₆) ₂	Иодная кислота Метапериодат Ортопериодат

Свойства:

Хлор, бром и йод существуют в виде двухатомных молекул:

Cl₂ – газ, желто - зеленого цвета, сильно ядовит.

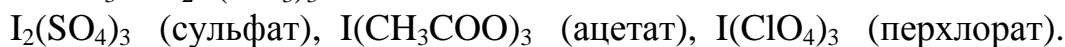
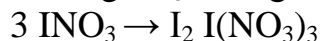
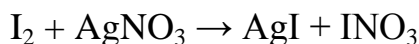
Br₂ – жидкость, красно – бурого цвета, t_к = 60°C.

I₂ – твердое кристаллическое вещество, черные с металлическим блеском кристаллы, при атмосферном давлении – возгоняется.

Пары газообразного йода (I₂) - фиолетовые – ядовиты, опасны. Он хорошо растворим в органических неполярных растворителях.

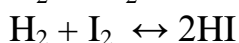
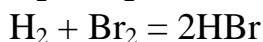
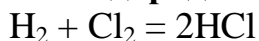
Прочность связи в ряду: Cl₂, Br₂, I₂ - уменьшается, E_{связи} убывает.

В пределах группы неметаллические свойства убывают сверху – вниз, а возрастают металлические свойства. Иод в некоторых реакциях может вести себя как металл.



Астат в химическом отношении аналог йода, получают в результате ядерных реакций.

Галогеноводороды.

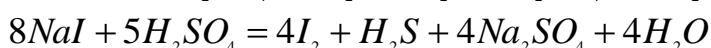
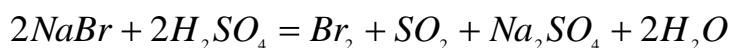


В ряду $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ - устойчивость снижается.

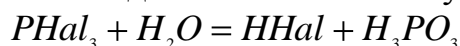
Получение:



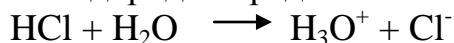
Бромоводород и иодоводород таким образом получить невозможно, так как концентрированная серная кислота окисляет анионы брома и иода, так как увеличивается восстановительная способность анионов Cl^- , Br^- , I^- :



Эти соединения можно получить гидролизом галогенидов фосфора:



HCl , HBr , HI - газы, хорошо растворимые в воде. Водные растворы галогеноводородов представляют собой сильные кислоты.



Кислородные соединения галогенов.

Галогены непосредственно не взаимодействуют с кислородом. При 25° сравнительно стабильны следующие оксиды: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , I_2O_5 .

Известные кислородсодержащие кислоты перечислены выше.

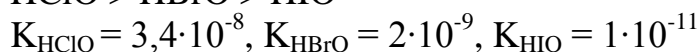
При растворении галогенов в воде происходит реакция:

$\text{Hal}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HHalO} + \text{HHal}$ - равновесие смещено влево, особенно, для иода.

При добавлении щелочи равновесие смещается вправо:



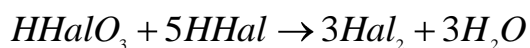
HHalO^{+1} – в свободном виде нестойкие, более устойчивы в разбавленных водных растворах. Это очень слабые кислоты, причем сила кислот убывает в ряду:



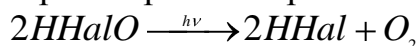
В водном растворе HHalO диспропорционируют:



Эта реакция идет медленно для HClO и быстрее для HBrO и HIO . Далее идет вторичный процесс:



В растворе HClO разлагается под действием света:



При этом вначале получается атомарный кислород, действием которого объясняются такие свойства хлорной воды, как дезинфицирующие и отбеливающие.

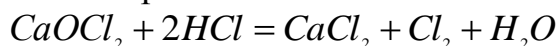
HHalO – *сильные окислители*. Окислительная активность в ряду HClO – HBrO – HIO снижается, так как I^+ – более термодинамически вероятен, чем Cl^+ из-за снижения энергии ионизации в пределах группы сверху вниз.

Соли этих кислот – гипогалогениты – более устойчивы, чем кислоты, но в растворе тоже диспропорционируют уже при комнатной температуре:



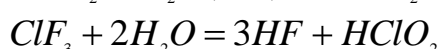
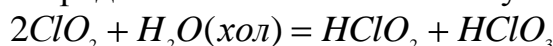
При нагревании растворов эти реакции идут быстро.

Гипохлориты – сильные окислители:



Окислительная активность растворов солей HHalO обусловлена *гидролизом*, в результате которого образуются кислоты, которые являются более активными окислителями.

Степень окисления +3 характерна только для хлора Cl^{+3} : HClO_2 – кислота средней силы. Ее можно получить по следующим реакциям:

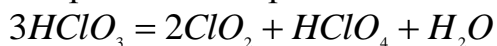


Это неустойчивое соединение – даже в разбавленном водном растворе быстро разлагается:

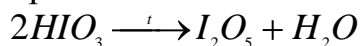


Степень окисления +5 характерна для всех трех рассматриваемых элементов.

Хлорноватая и бромноватая кислоты в свободном виде нестабильны:

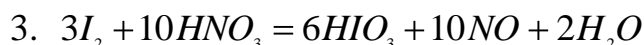
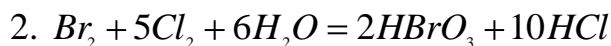
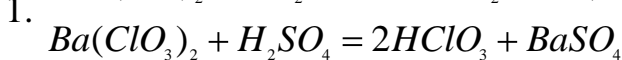
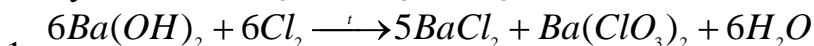


Иодноватая кислота – устойчивое кристаллическое вещество, разлагается при нагревании:



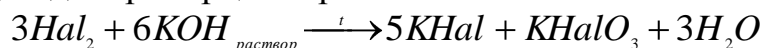
HHalO_3 – сильные одноосновные кислоты, поэтому их соли в водных растворах не гидролизуются по аниону. Сила кислот снижается в ряду: HClO_3 – HBrO_3 – HIO_3 .

Получение HClO_3 , HBrO_3 , HIO_3 :

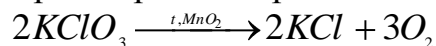


Эти кислоты – сильные окислители, окислительная активность уменьшается в ряду: $\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HIO}_3$.

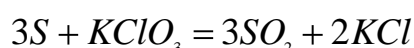
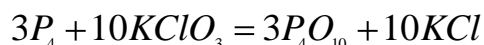
Соли этих кислот называются хлораты, броматы, йодаты, получают по реакции диспропорционирования:



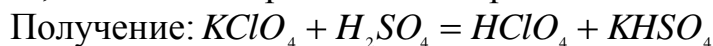
При нагревании разлагаются:



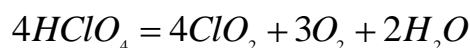
В сухом виде эти соли – сильные окислители, в растворе не проявляют окислительные способности.



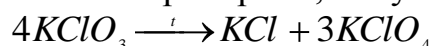
Степень окисления +7: HClO_4 – хлорная кислота известна в свободном виде, одна из наиболее сильных кислот, дымящаяся жидкость, при хранении желтеет, может самопроизвольно взрываться.



Безводная хлорная кислота – сильный окислитель. При нагревании легко разлагается:

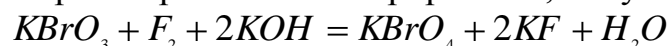


Соли – перхлораты, получают при нагревании хлоратов без катализатора:



В растворе перхлораты не проявляют окислительной активности, в сухом виде при нагревании – мощные окислители.

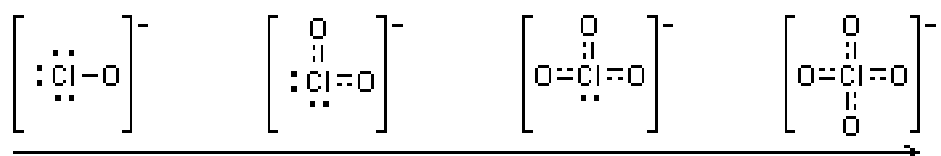
HBrO_4 – бромная кислота, в свободном виде – нестойкая, существует только в растворах. Соли – перброматы, получают окислением броматов:



Перброматы – сильные окислители.

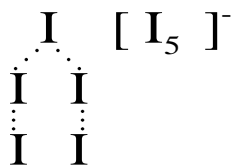
H_5IO_6 – иодная кислота – пятиосновная – гигроскопичное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, в водном растворе – слабая кислота

В ряду $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ падает окислительная активность, так как возрастает устойчивость анионов, вследствие увеличения числа электронов, принимающих участие в образовании связи, повышается кратность связи.

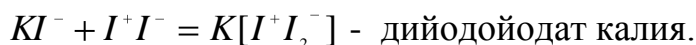


Сила кислот в ряду: $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ растёт, так как по мере увеличения числа атомов кислорода прочность связи водорода с определенным атомом кислорода ослабевает. Кроме того, кислота тем сильнее, чем стабильнее образующийся анион, а устойчивость соответствующих анионов, как показано выше, возрастает.

Атомы галогенов способны образовывать гомонуклеарные ионы, например, $[I_n]^-$



Благодаря образованию в растворе полииодидов (KI_3 , KI_5 и др.) элементарный иод очень хорошо растворим в растворе иодида калия. Эту реакцию можно формально рассматривать как взаимодействие основного иодида калия и кислотного иодида иода:



Применение:

- 1) получение галогеносодержащих полимеров,
- 2) фторопласты (тефлон $(-CF_2-)_n$).
- 3) хлор для дезинфекции (хлорирование воды).
- 4) перхлораты – во взрывчатых смесях.
- 5) $AlCl_3$, $FeBr_3$, $ZnCl_2$ – катализаторы органического синтеза.

Токсическое действие галогенов:

Фтор: 2,6 г фтора – содержит среднестатистический человек.

0,3 – 0,5 мг фтора - поступает с пищей.

Фтор – компонент костей (до 0,7%), биогенный элемент, до 0,5 мг/л фтора необходимо для нормального развития зубов, больше 1,2 мг/л – образуется крапчатость зубов, при повышении содержания фтора наблюдается разрушение зубов.

Отравление при вдыхании пыли фторидов. Симптомы отравления: термические ожоги кожи, резкое раздражение слизистых оболочек.

20 мл фтор - ионов – токсическая доза, 2 г – летальная доза.

Нельзя использовать стеклянную посуду для работы с фтором.

Хлор: жизненно важный элемент,

в человеческом организме до 1% от массы,

ежедневный прием с пищей – от 0,3 – 0,6 г

Хлорид натрия – биохимический электролит.

HCl – составная часть желудочного сока, убивает болезнетворные микробы, при повышении концентрации появляется изжога.

Токсичны: Cl_2 , ClO , ClO_3^-

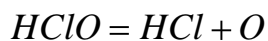
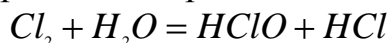
Разрушается эмаль зубов при хроническом отравлении.

Газообразный хлор при большом давлении – смерть наступает мгновенно.

Хлораты – кровавые яды, вызывают распад эритроцитов.

Симптомы отравления: раздражение слизистых оболочек дыхательных путей, чихание, насморк, затрудненное дыхание.

В небольших количествах хлор полезен, так как образующийся атомарный кислород обладает бактерицидными свойствами:



Бром: находится в организме в виде броморганических соединений.

Содержание в организме – 260 мг.

Ежедневный прием с пищей – до 24 мг.

Токсичное действие: соли брома не токсичны, кроме Br_2 .

Ожоги на коже плохо заживают.

Токсичная доза – 3г, летальная доза – 35г.

Йод: в организме находится в виде йодорганических соединений примерно 0,1% (в щитовидной железе).

Ежедневный прием с пищей – 0,1 – 0,2 мг.

Свободный йод токсичен – 2 мг, летальная доза – 350 мг

Симптомы отравления: специфический запах изо рта, бурая окраска, ослабление сердечной деятельности, дерматит кожи.

Лабораторная работа

14.1. Цель работы: познакомиться со свойствами галогенов и их соединений.

14.2. Объекты и средства исследования: оксид марганца (IV), перманганат калия, дихромат калия, алюминиевая фольга, хлорид натрия, бромид натрия (кристаллический и насыщенный раствор), йодид калия, йод, бром, хлороводородная кислота 36 %, серная кислота 96 %, 70 % и 1 н. растворы, гидроксид натрия 1 н. раствор, гидроксид калия 50 % раствор, хлороформ, бензол, четыреххлористый углерод, лакмус, химические пробирки.

Внимание! *Опыты с галогенами следует проводить под тягой! Необходимо работать в перчатках. Все работы с галогенами, особенно бромом, можно проводить только с разрешения преподавателя!*

14.3. Получение хлора.

14.3.1. Положить в пробирку 2-3 кристалла перманганата калия и поставить ее в штатив. Осторожно прилить несколько капель концентрированной хлороводородной кислоты. Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и электронно-ионной формах.

14.3.2. Поместить на дно пробирки немного тонко измельченного дихромата калия и прилить несколько капель концентрированной хлороводородной кислоты. Смесь слегка подогреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и электронно-ионной формах.

14.3.3. Поместить в пробирку немного смеси хлорида натрия с оксидом марганца (IV), осторожно прилить из пипетки несколько капель концентрированной серной кислоты. Смесь слегка подогреть. Что наблюдается? Написать уравнение реакции в молекулярной и электронно-ионной формах.

14.4. Изучение свойств брома.

Опыты с жидким бромом студент проводит в присутствии преподавателя!

14.4.1. В вытяжной шкаф поставить штатив с 5 сухими пробирками. Пользуясь маленькой воронкой, налить в каждую пробирку по 0,3-0,5 мл брома и проделать следующие опыты.

14.4.1.1. Одну пробирку с бромом поместить в стакан с охлаждающей смесью (лед и хлорид натрия), температура которой не должна быть выше -10°C . Какова температура замерзания брома?

14.4.1.2. Пробирку с бромом закрепить в лапке штатива и бросить в нее узкую полоску алюминиевой фольги. Если через минуту реакция не начнется, подвести под дно пробирки стакан с теплой водой ($\approx 40^{\circ}\text{C}$). Что происходит? Написать уравнение реакции.

14.4.1.3. В пробирку с бромом, также закрепленную в лапке штатива, внести нагретую полоску медной фольги. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

14.4.1.4. В четвертую пробирку с бромом, находящуюся в штативе, внести шпателем несколько крупинок красного фосфора. Написать уравнение реакции.

14.4.1.5. В пробирку с бромом добавить 3-5 мл воды и перемешать стеклянной палочкой содержимое пробирки. Что наблюдается? Какова растворимость брома в воде? Что называется бромной водой? Прибавить к раствору несколько капель насыщенного раствора бромида калия. Объяснить происходящее явление.

14.4.1.6. Налить в пробирку 2-3 мл бромной воды и прилить раствор гидроксида натрия. Как можно объяснить изменение окраски раствора? Написать уравнение реакции.

14.4.1.7. Налить в пробирку несколько капель бромной воды, разбавить ее 5 мл дистиллированной воды и прибавить 5-10 капель хлороформа. Содержимое пробирки тщательно перемешать. Объяснить наблюдаемое явление. Отметить окраску органического слоя.

14.5. Изучение свойств йода.

14.5.1. В фарфоровую чашку поместить несколько кристаллов сухого йода и порошка алюминия и осторожно перемешать. (*Опыт проводить под тягой!*) В приготовленную смесь внести каплю воды при помощи длинной трубки или палочки. Что наблюдается? Какую роль играет вода в данном опыте? Написать уравнение реакции.

14.5.2. Налить в две пробирки воду и опустить в них по одному кристаллу йода. Содержимое пробирок сильно взболтать. Какова растворимость йода в воде? Какие молекулы и ионы содержатся в йодной воде? Написать уравнение реакции взаимодействия йода с водой.

Оставить одну пробирку для сравнения, во вторую пробирку прилить насыщенный раствор йодида калия и сильно взболтать. Что происходит? Образованием какого вещества объясняется увеличение растворимости йода? Написать уравнение реакции.

14.5.3. К 2-3 мл йодной воды прилить по каплям 1н раствор щелочи до исчезновения окраски раствора. Полученный раствор подкислить серной кислотой. Что при этом наблюдается? Объяснить происходящие явления. Написать уравнения реакций.

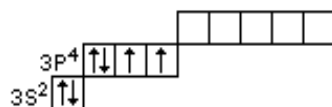
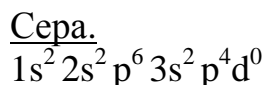
14.5.4. Налить в ряд пробирок по 2-3 мл йодной воды и добавить в них по 2-3 капли органических растворителей (бензол, хлороформ, тетрахлорид углерода и др.). Содержимое пробирок взболтать и отметить окраску слоя органического растворителя. В чем заключается сущность закона распределения?

14.6. Соединения галогенов с водородом. (Опыты проводить под тягой!)

14.6.1. Взаимодействие галогенидов металлов с кислотами. Три пробирки поместить в штатив. В одну из них положить немного хлорида натрия, в другую – бромид натрия и в третью – йодида калия. В каждую из пробирок прилить несколько капель концентрированной серной кислоты (*кислоту брать пипеткой!*). Что наблюдается? Чем загрязнены бромид и йодид водорода, полученные этим способом? Написать уравнения реакций. Какой из галогеноводородов является наиболее сильным восстановителем?

Занятие № 15. ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ СВОЙСТВА СЕРЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Основные свойства элементов этой подгруппы рассмотрим на примере серы.



Степени окисления: -2, +2, +4, +6.

Аллотропия серы:

Известны несколько аллотропных модификаций серы. В обычных условиях устойчивы *ромбическая* α -S и *моноклинная* β -S. Их кристаллы отличаются различным расположением кольцевых молекул S_8 .



Ромбическая сера кристаллизуется из раствора в CS_2 или $CHCl_3$, моноклинная - из расплава. Малоустойчива пластическая сера - S_∞ - представляет собой нерегулярные зигзагообразные цепи со степенью полимеризации несколько тысяч, получается при быстром охлаждении расплава, со временем становится хрупкой, переходя в более устойчивые модификации.

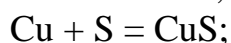
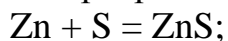
$$t_{пл.} \approx 112 - 119^\circ, t_{кип.} = 444^\circ.$$

В воде не растворяется, растворима в некоторых органических растворителях.

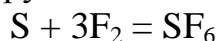
Химические свойства:

Активный элемент, может выступать и восстановителем, и окислителем.

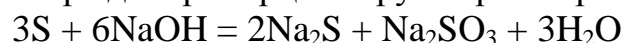
В парах серы раскаленные металлы горят:



Реагирует со всеми галогенами:

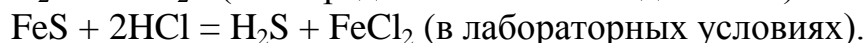


Сера диспропорционирует при нагревании в щелочи:



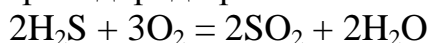
Соединения серы:

1. H_2S - газ с неприятным запахом, ядовит в больших дозах, в микроколичествах - полезен.



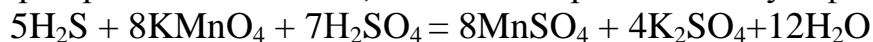
Форма молекулы H_2S угловая (угол $\approx 92^\circ$).

Сероводород проявляет только восстановительные свойства:

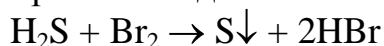


$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S}^0\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (в результате неполного сгорания или медленного окисления в растворе).

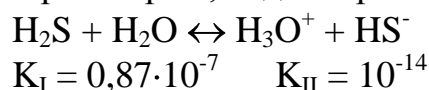
Сероводород реагирует со многими окислителями, обесцвечивает раствор перманганата калия, окисляясь при этом до сульфат-аниона:



Бромной водой окисляется до свободной серы:

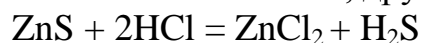


В воде – малорастворим, водный раствор сероводорода – слабая кислота:



Соли сероводорода – сульфиды.

Растворимы сульфиды аммония, щелочных металлов и бария. Сульфиды остальных металлов практически нерастворимы в воде. Некоторые из них растворимы в кислотах-неокислителях, другие – нет:



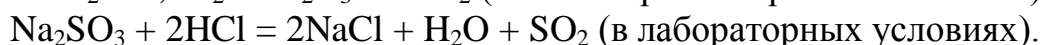
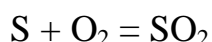
$2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}(\text{HS})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ (подвергается в растворах гидролизу с образованием кислых солей).

$\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow$ - (гидролизуетя полностью в водном растворе).

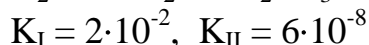
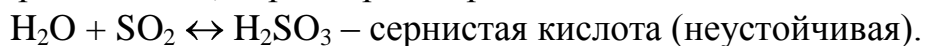
Способность серы образовывать цепочки проявляется в существовании полисульфидов водорода – сульфанов и полисульфидов щелочных металлов: H_2S_n – сульфаны, Na_2S_n – полисульфиды.

Соединения серы с кислородом

Степень окисления: +4, +6 – в соединениях с кислородом: SO_2 ; SO_3 .



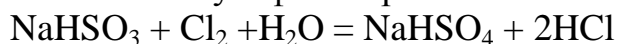
SO_2 – сернистый газ, без цвета, имеет удушливый запах, ядовит, сжижается при $t = -10^\circ\text{C}$, хорошо растворим в воде:



Соли сернистой кислоты: **сульфиты**

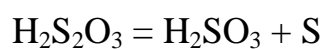
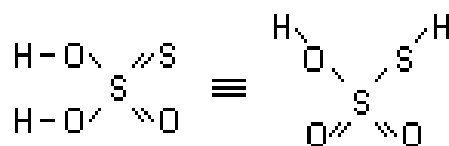
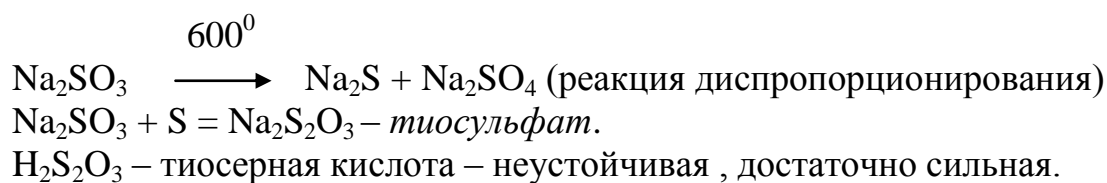


Сернистый газ и сульфиты проявляют восстановительные свойства:



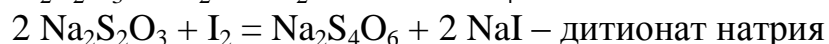
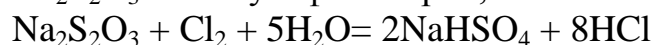
Но может быть и окислителем, если присутствует сильный восстановитель:





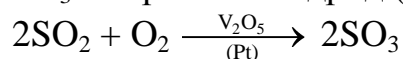
$$K_{\text{II}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – тиосульфат натрия, сильный восстановитель.



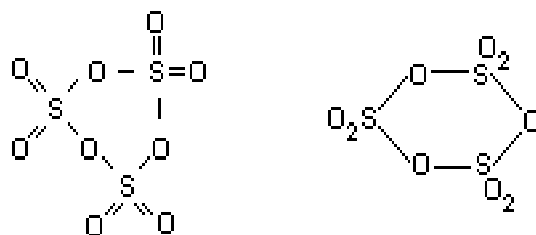
Соединения серы степени окисления: +6.

SO_3 – серный ангидрид (оксид серы (VI)).

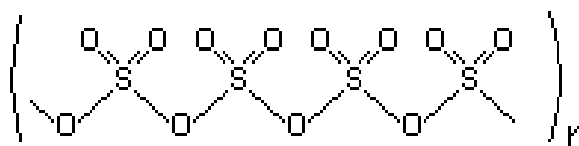


Оксид серы (VI) существует в нескольких модификациях:

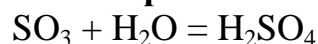
α - форма – жидкий (в виде тримера):



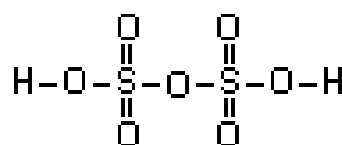
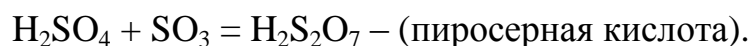
β, γ, δ - форма – твердые модификации (разные формы кристаллов).

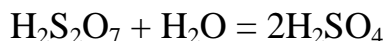


Получение серной кислоты:

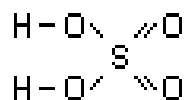


При растворении SO_3 в концентрированной серной кислоте получается *олеум*:



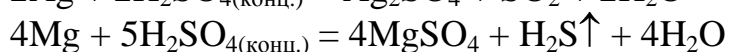
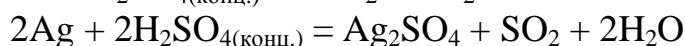
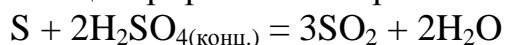


Серная кислота, безцветная, сиропообразная жидкость, сильная двухосновная кислота.



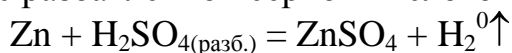
В растворе диссоциирует полностью. С водой образует гидраты, при образовании которых выделяется большое количество теплоты.

Концентрированная серная кислота - сильнейший окислитель:



Концентрированная серная кислота при комнатной температуре пассивирует железо, хром, алюминий. *Пассивация* металлов - образование плотной оксидной пленки, не растворимой в кислоте при 20°C.

Металлы, обладающие отрицательным электродным потенциалом, реагируют с разбавленной серной кислотой с выделением водорода:



Соли серной кислоты – **сульфаты**:

NaHSO_4 – активные металлы, образуют с кислотой гидросульфаты.

$\text{CaSO}_4 \downarrow$, $\text{SrSO}_4 \downarrow$, $\text{BaSO}_4 \downarrow$ - нерастворимые сульфаты.

→ падает растворимость.

Сульфаты.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - железный купорос.

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ - квасцы алюмокалиевые.

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – железо-аммонийные квасцы (соль Мора).

Сульфаты щелочных металлов при нагревании плавятся без разложения, другие – разлагаются:



Гидросульфаты при нагревании дают соли дисерной кислоты:

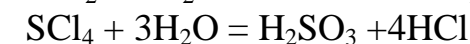
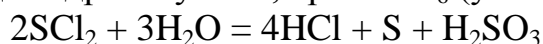


Соединения серы с галогенами:

Сера окисляется галогенами (кроме йода):

SF_6 (гексафторид серы), S_2Cl_2 (дихлорид серы), SCl_2 , SCl_4 .

В воде гидролизуются, кроме SF_6 (устойчив).

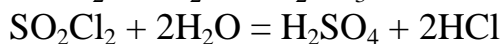
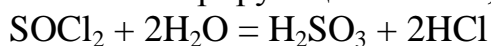


Значительное применение имеют оксогоалогениды серы:

SOCl_2 - хлористый тионил (хлорангидрид сернистой кислоты),

SO_2Cl_2 – хлористый сульфурил (хлорангидрид серной кислоты).

Это активные хлорирующие агенты, ядовиты.



Применение:

Элементарная сера применяется для получения кислоты, для вулканизации каучука. Соединения серы используются в органическом синтезе.

Растворы гидросульфитов используются в производстве целлюлозы.

Тиосульфат натрия – фиксаж в серебряной фотографии.

Токсическое действие:

Сера относится к элементам, имеющим особо важное значение в жизненном процессе, так как входит в состав белковых веществ.

В организме - 140 г серы.

Прием с пищей – 850 – 930 мг – ежедневно.

Токсическое действие пыли серы слабое, отравления исключены.

Сероводород – сильный яд, сильно токсичен, в организме связывается с гемоглобином.

Микродоза имеет лечебное воздействие.

10^{-5} мг/л – ощущение запаха.

Диоксид серы - раздражает дыхательные пути, вызывает нарушение углеводного и белкового обмена, снижает иммунитет.

Селен – аналог серы – очень ядовит.

Лабораторная работа

15.1. Цель работы: изучить свойства серы и ее соединений.

15.2. Объекты и средства исследования: сера элементарная, сульфит натрия, медь, алюминий, цинк, железо (восстановленное), 0,1 н. растворы перманганата калия и дихромата калия, серная кислота (96 и 70 % растворы), хлороводородная кислота (20 % раствор), бромная вода, химические пробирки, газоотводная трубка, индикаторная бумага.

15.3. Получение сероводорода и его свойства.

15.3.1. Получение сульфида железа и сероводорода. (*Опыты проводить под тягой!*)

Взять навески восстановленного железа (1,4 г) и элементарной серы (0,8 г), тщательно перемешать, перенести в пробирку и, укрепив ее в лапке штатива, нагреть дно пробирки на сильном огне до начала реакции, горелку отставить. По окончании реакции пробирку охладить, осторожно разбить в ступке пестиком и, убрав осколки стекла, растереть полученный сульфид железа.

Половину полученного порошка поместить в пробирку и налить 5 мл 20 % хлороводородной кислоты. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой.

15.3.1.1. К концу газоотводной трубки поднести смоченную индикаторную бумагу. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

15.3.1.2. В три пробирки налить: в одну - бромную воду, в другую - подкисленный раствор перманганата калия, в третью - подкисленный раствор дихромата калия. Пропустить через эти растворы ток сероводорода. Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярном и электронно-ионном виде.

15.3.1.3. Поджечь спичкой выделяющийся сероводород, подержать над пламенем смоченную индикаторную бумагу. Что наблюдается? Написать уравнения реакций

15.4. Диоксид серы. (Опыты проводить под тягой!)

15.4.1. В железной ложечке нагреть пламенем горелки немного порошка серы до ее воспламенения. Ложечку с горящей серой внести в коническую колбу, содержащую 10-15 мл воды. По окончании горения серы ложечку вынуть, взболтать воду в колбе и определить с помощью индикаторной бумаги рН-среды. Написать уравнения реакций. Какие равновесия устанавливаются при растворении диоксида серы в воде? Добавить несколько капель раствора перманганата калия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

15.4.2. Положить в пробирку несколько кристаллов сульфита натрия и добавить 2-3 капли 70 % раствора серной кислоты. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Написать уравнение реакции и объяснить направление процесса.

15.4.2.1. К концу газоотводной трубки поднести смоченную индикаторную бумагу. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

15.4.2.2. В три пробирки налить: в одну - бромную воду, в другую - подкисленный раствор перманганата калия, в третью - подкисленный раствор дихромата калия. Пропустить через эти растворы ток оксида серы (IV). Что наблюдается? Написать уравнения реакций в молекулярном и электронно-ионном виде.

15.5. Серная кислота и ее соли.

15.5.1. Отношение концентрированной серной кислоты к воде.

Налить в стакан 10-15 мл воды, измерить ее температуру и, не вынимая термометра, добавить 2 мл 96 % раствора серной кислоты. Записать показания термометра. В каком порядке следует приливать воду и концентрированную серную кислоту для приготовления растворов различной концентрации?

15.5.2. Действие серной кислоты на органические вещества.

В пробирку с небольшим количеством концентрированной серной кислоты опустить лучинку. Что происходит?

Приготовить 2-3 мл раствора серной кислоты (1:1). Смочив конец стеклянной палочки этим раствором, сделать надпись на листе белой бумаги. Осторожно нагревая, высушить бумагу. Что происходит? На какие свойства серной кислоты указывают проделанные опыты?

15.5.3. Действие серной кислоты на неметаллы.

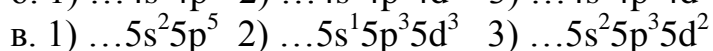
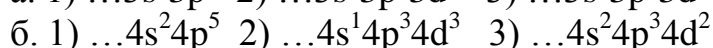
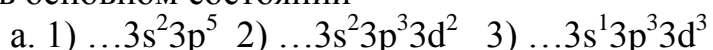
В две пробирки налить по 2-3 мл концентрированной серной кислоты, внести в одну из них небольшой кусочек серы, а в другую – угля и осторожно нагреть (*под тягой!*). Что происходит? Написать уравнение реакции.

15.5.4. Действие серной кислоты на металлы.

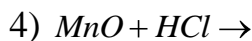
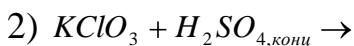
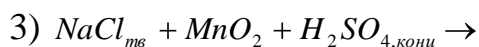
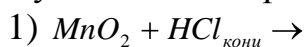
Испытать действие серной кислоты, концентрированной и разбавленной на образцы металлов (цинк, алюминий, медь). Написать уравнения реакций. Налить в пробирку 2-3 мл концентрированного раствора серной кислоты и опустить в нее несколько кусочков железной проволоки. Что наблюдается? Осторожно нагреть пробирку. Происходит ли теперь какое-либо изменение? Какие свойства проявляет серная кислота в этом случае? В чем различие действия концентрированной и разбавленной серной кислоты на металлы? Написать уравнения реакций.

Контрольные вопросы по теме «Галогены и сера»

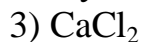
1. Какова конфигурация валентных электронов в атоме: а) хлора, б) брома, в) иода в основном состоянии



2. В результате каких реакций выделяется хлор?



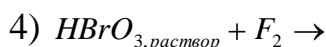
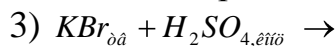
3. Какими веществами можно воспользоваться для осушения хлора?



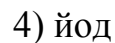
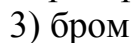
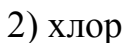
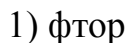
4. Растворами каких веществ следует воспользоваться для поглощения хлора?



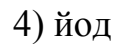
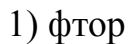
5. В результате каких реакций может получиться свободный бром?



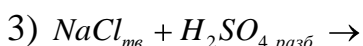
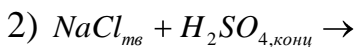
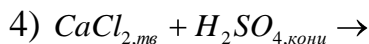
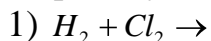
6. Какой из галогенов проявляет наибольшую электроотрицательность?



7. Какой из галогенов обладает наибольшим сродством к электрону?



8. Какие реакции используют обычно для получения хлороводорода в лабораторных условиях?



9. Какими веществами можно воспользоваться для осушения хлороводорода?



10. Какой из галогеноводородов обладает наиболее сильными восстановительными свойствами?

- 1) HF 2) HCl 3) HBr 4) HI

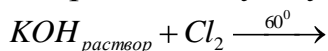
11. Какие вещества содержатся в бромной воде?

- 1) Br₂ 2) HBr 3) HBrO 4) HBrO₃

12. Какая кислота является самой сильной?

- 1) HClO 2) HClO₂ 3) HClO₃ 4) HClO₄

13. Напишите уравнение реакции и приведите сумму коэффициентов:



14. Какая кислота является наиболее сильным окислителем?

- 1) HClO 2) HClO₂ 3) HClO₃ 4) HClO₄

15. Какое вещество является наиболее сильным окислителем?

- 1) HClO 2) HBrO 3) HIO

16. Какие соединения серы встречаются в природе?

- 1) CuSO₄·× 5H₂O 3) FeS₂
2) Na₂SO₄·× 10H₂O 4) (NH₄)₂S

17. Какова конфигурация валентных электронов в атоме серы:

- 1) ...3s²3p⁴ 3) ...3s²3p³3d¹
2) ...3s¹3p³3d²

18. Какое соединение является в водном растворе наиболее сильной кислотой?

- 1) H₂S 2) H₂Se 3) H₂Te

19. В молекуле какого соединения валентный угол Н-Э-Н наибольший?

- 1) H₂O 2) H₂S 3) H₂Se 4) H₂Te

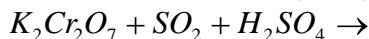
20. Какие реакции используют для получения сернистого газа в лабораторных условиях?

- 1) $Cu + H_2SO_{4, \text{конц}} \xrightarrow{t}$ 3) $Na_2SO_{3, \text{тв}} + H_2SO_{4, \text{конц}} \rightarrow$
2) $FeS_2 + O_2 \xrightarrow{t}$ 4) $S + O_2 \xrightarrow{t}$

21. В каких реакциях оксид серы (IV) проявляет восстановительные свойства?

- 1). $SO_2 + H_2O \rightarrow$ 3). $SO_2 + H_2O_2 + H_2O \rightarrow$
2). $SO_2 + H_2S + H_2O \rightarrow$ 4). $SO_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$

22. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов:



23. Какие соли подвергаются гидролизу в водном растворе:

- 1) K₂SO₄ 3) FeSO₄ 4)
2) MgSO₄ Na₂SO₃

24. Какие соединения могут проявлять восстановительные свойства?

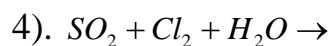
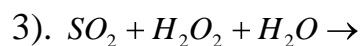
- 1) H₂S 3) H₂SO_{4, разб}
2) H₂SO₃ 4) H₂SO_{4, конц}

25. Какие соединения могут проявлять окислительные свойства?

- 1) H₂S 3) H₂SO_{4, разб}
2) H₂SO₃ 4) H₂SO_{4, конц}

26. В каких реакциях оксид серы (IV) проявляет окислительные свойства?

- 1). $SO_2 + H_2O \rightarrow$ 2). $SO_2 + H_2S + H_2O \rightarrow$



27. Сколько π -связей в молекуле H_2SO_4 ?

28. Как влияет на равновесие реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + Q$ повышение температуры?

1) не влияет

3) смещает влево

2) смещает вправо

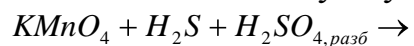
29. Как влияет на равновесие реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + Q$ повышение давления?

1) не влияет

3) смещает влево

2) смещает вправо

30. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов:



Занятие № 16. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

N: $1s^2 2s^2 p^3$

Характерные степени окисления: -3, 0, +1, +2, +3, +4, +5.

В природе он находится в свободном состоянии.

Содержание азота в атмосфере 78%.

В связанном виде: NaNO_3 – чилийская селитра.

В природе существует только два процесса получения связанного азота: это образование NO в грозовых разрядах и деятельность некоторых микроорганизмов. Огромное народохозяйственное значение имеет проблема получения связанного азота. В настоящее время – это получение аммиака, из которого получают все другие соединения азота.

Азот – безцветный газ без вкуса и запаха. $t_{\text{кип}} = -196^\circ\text{C}$.

Молекула азота – двухатомная, связь между атомами азота осуществляется тремя р-электронами: одна σ -связь и две π -связи. $E_{\text{связи}} = 941 \text{ кДж/моль}$. Благодаря высокой энергии связи молекула очень прочная, поэтому азот так широко распространен в природе.

При стандартных условиях реагирует только с литием, при высокой температуре может реагировать со многими металлами.



Электроотрицательность достаточно высокая: $\text{F} > \text{O} > \text{N}$.

В соединениях с фтором и кислородом проявляет положительную степень окисления.

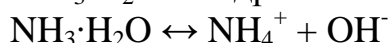
Соединения азота.

В степени окисления: -3 – аммиак:



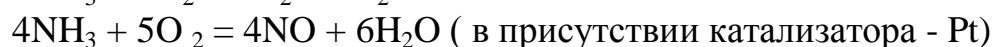
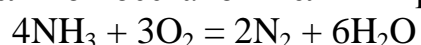
В отсутствие катализатора реакция идет очень медленно, катализатором является металлическое железо, промотированное оксидами алюминия и калия. Процесс обратимый, для смещения равновесия в сторону образования аммиака процесс ведут при повышенном давлении – 30 мПа. Прямая реакция – экзотермическая, поэтому значительное повышение температуры ведет к увеличению скорости обратного процесса, но при низкой температуре скорость прямой реакции тоже слишком низкая. Процесс ведут при $t = 450^\circ\text{C}$

Аммиак – газ с неприятным резким запахом, хорошо растворим в воде. $t_{\text{кип}} = -33^\circ$.



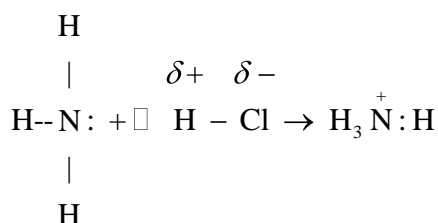
$K_{\text{осн.}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$ слабое основание.

В окислительно-восстановительных реакциях является восстановителем:

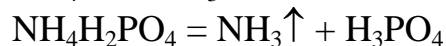


Взаимодействует с кислотами с образованием солей аммония:

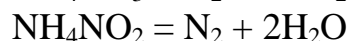




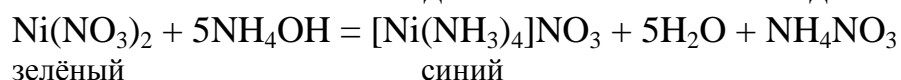
Ион аммония построен по типу донорно-акцепторной связи. Соли аммония при нагревании разлагаются:



Если соль аммония, образована кислотой, в которой кислотный остаток является окислителем, то при нагревании происходит окислительно-восстановительная реакция:



Аммиак с солями d-элементов может давать комплексные соединения:



Кислородные соединения азота:

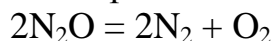
Оксиды: N_2O (безвреден), NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 (ядовиты).

N_2O - “веселящий газ”, несолеобразующий оксид.

Получают разложением нитрата аммония



Поддерживает горение, т.к. при разложении образуется кислород:



NO – несолеобразующий оксид

Получение: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, катализатором является: Pt - Rh.

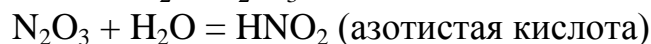
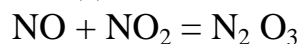
Легко окисляется кислородом воздуха:



В лабораторных условиях:

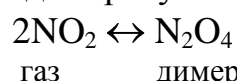


N_2O_3 : газ, в жидком состоянии – синяя подвижная жидкость, солеобразующий оксид.



NO_2 : $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ (бурый газ)

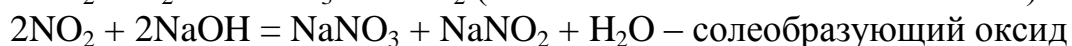
Очень легко димеризуется:

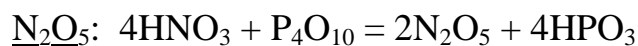


(при $t = +22^\circ$ -жидкость, при $t = +11^\circ \text{C}$ – твердое, бесцветное вещество)

Получение: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц.})} = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Свойства:





Кристаллическое вещество, на воздухе постепенно разлагается; сильный окислитель: $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

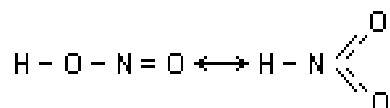
Практическое значение имеют: HNO_2 , HNO_3 и их соли (нитриты и нитраты).

Азотистая кислота не существует в свободном виде, а только в растворе



$K_d = 5 \cdot 10^{-4}$ – кислота средней силы (HNO_2).

Структурная формула: в виде двух таутомерных форм:



Азотистая кислота и ее соли могут выступать как окислителями, так и восстановителями:



вос-ль ок-ль



ок-ль вос-ль

Азотная кислота: HNO_3

Получение: $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$

На свету постепенно разлагается.

$\text{HNO}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (слегка окрашена из-за присутствия NO_2)

$\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ – сильный окислитель

Эта кислота будет реагировать по-разному с различными металлами, но водород не будет выделяться:

Mg – активный металл



Fe – металл средней активности

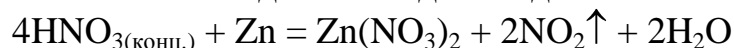


Cu – малоактивный металл:

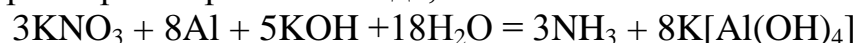


HNO_3 (конц.) пассивирует некоторые металлы: Al, Fe, Cr, Co, Ni, Ti.

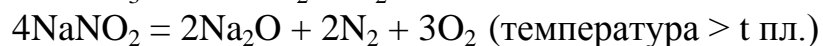
Непассивирующиеся металлы любой активности реагируют с азотной концентрированной кислотой с выделением диоксида азота



Нитраты хорошо растворяются в воде, являются сильными окислителями.



Нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов (Ca, Mg) разлагаются до нитритов:



Нитраты большинства тяжелых металлов (кроме ртути и серебра):



Применение соединений азота

Синтез аммиака, азотная кислота, азотные удобрения.

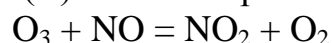
Азот – инертный газ (неактивный), используется для создания инертной атмосферы.

Токсическое действие

Азот относится к элементам жизни. В организме человека содержится до 7,2% азота.

Токсическое действие: большинство соединений обладают токсичностью, поражают верхние дыхательные пути и глаза. При поражении глаз возможна слепота.

Оксид азота (II) вызывает разложение озонового слоя:



Лабораторная работа

16.1. Цель работы: познакомиться со свойствами соединений азота.

16.2. Объекты и средства исследования: гидрофосфат аммония, дихромат аммония, сульфат аммония, конц. азотная кислота и 30 %-ный раствор, 25 %-ный раствор гидроксида аммония, 40 %-ный раствор гидроксида натрия, 0,1 М растворы сульфата меди, хлорида никеля (II), 1 М раствор нитрата натрия, реактив Несслера, металлические медь, магний, алюминий, сера элементарная, химические пробирки, стеклянная трубка диаметром 10 мм и длиной 1 м, газоотводная трубка с пробкой.

16.3 Получение и разложение солей аммония.

16.3.1. Хлорид аммония.

Укрепить в штативе стеклянную трубку диаметром 10 мм и длиной 1м (лапка штатива должна приходиться на середину трубки, рис.1).



Рис. 1. Прибор для наблюдения за образованием хлорида аммония.

Одновременно в один конец трубки вставить ватный тампон, смоченный концентрированным раствором соляной кислоты, в другой – смоченный концентрированным раствором аммиака. Заметить время появления отчетливого белого кольца хлорида аммония на стенке трубки. Это есть время диффузии аммиака и хлорида водорода в воздухе. Измерить расстояние по длине трубки от ватных тампонов до кольца (l_1 и l_2). Убедиться в справедливости соотношения

$$l_1/l_2 = \sqrt{M_{NH_3}/M_{HCl}}$$

Написать уравнение реакции.

16.3.2. Аммонийные соли фосфорной кислоты.

В сухую пробирку насыпать около 0,5 г гидрофосфата аммония и нагреть. Осторожно определить запах выделяющегося газа. К отверстию пробирки поднести смоченную бумажку универсального индикатора. Что наблюдается? Какое вещество остается в пробирке после нагревания? Написать уравнение реакции.

16.3.3. Дихромат аммония.

В сухую пробирку насыпать около 0,5 г дихромата аммония. При иницировании реакции путем нагревания начинается бурная реакция. При этом пробирку держать вертикально. Определить, имеют ли продукты реакции запах и конденсируется ли вода на стенках пробирки. Написать уравнение реакции.

Чем объясняется различный характер разложения солей аммония при нагревании? Какие соли аммония возгоняются? Как доказать экспериментально, что использованные соли являются солями аммония?

16.4. Получение аммиака.

В одну пробирку налить небольшое количество раствора сульфата меди (II), в другую – раствор хлорида никеля (II) и добавить к ним по каплям раствор аммиака. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

16.5. Изучение свойств азотной кислоты и ее солей. (Работать под тягой!)

16.5.1. В две пробирки с медной и магниевой стружкой налить по 1-2 мл концентрированной азотной кислоты, пробирку с медью нагреть (для иницирования реакции). Отметить окраску выделяющихся газов. Написать уравнения реакций.

16.5.2. В фарфоровый тигель внести немного порошкообразной серы и налить несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты. Смесь кипятить на водяной бане 7-10 мин, добавляя азотную кислоту по мере ее разложения. По окончании реакции тигель охладить и его содержимое разбавить водой. По реакции с хлоридом бария доказать наличие в растворе сульфат-ионов. Написать уравнения реакций.

16.5.3. В пробирку налить 1-2 мл раствора нитрата натрия и 3-5 мл концентрированного раствора гидроксида натрия, затем добавить немного порошка алюминия. Пробирку закрыть пробкой с отводной трубкой, конец которой опустить в пробирку с реактивом Несслера и пробирку нагреть. Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнения реакций.

Занятие № 17. СВОЙСТВА ФОСФОРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Электронное строение: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^3$

Характерные степени окисления -3, +1, +3, +5.

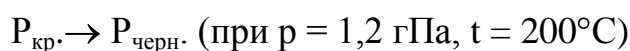
Фосфор имеет 11 аллотропных модификаций.

Белый фосфор: ядовит, при $t = 40^\circ\text{C}$ возгорается, вызывая ожоги.
 $t_{\text{пл.}} = 44^\circ$.

Красный фосфор может получиться при длительном нагревании белого фосфора без доступа воздуха \approx до 300° около 50 часов.

Красный фосфор не ядовит, $t_{\text{воспламенения}} \approx 270^\circ$.

Если при повышенном давлении и высокой температуре нагревать красный фосфор, то получится черный фосфор – самая устойчивая модификация.



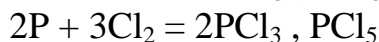
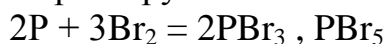
По физическим свойствам черный фосфор похож на графит (слоистая структура).

Получение фосфора в промышленности:

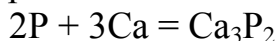
$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 5\text{C} = \text{P}_4 + 6\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO}$ (фосфор получается парообразный). Эта реакция идет при $t = 1500^\circ$. Первоначально получается белый фосфор, который конденсируют под водой.

Свойства фосфора.

1). Энергично реагирует с галогенами:

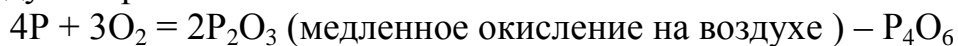


2). При нагревании с активными металлами дает фосфиды:

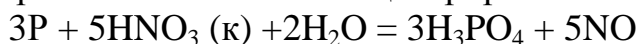


Активные металлы дают стехиометрические соединения, а d – элементы – соединения нестехиометрического состава.

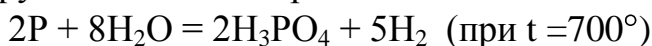
3). На воздухе горит:



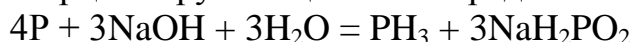
4). Фосфор можно окислить концентрированной азотной кислотой



5). Реагирует с водяным паром:



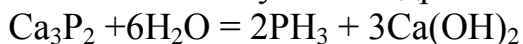
6). Диспропорционирует в щелочной среде:



Соединения фосфора.

1. Водородные соединения:

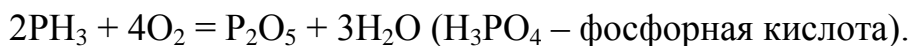
PH_3 – фосфин – ядовитый газ с запахом тухлой рыбы, не реагирует с водой, воспламеняется. Получают гидролизом фосфидов металлов:



Проявляет основные свойства:



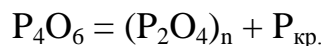
Является восстановителем:



2. Кислородные соединения фосфора:



P_4O_6 – белое кристаллическое вещество, $t_{\text{пл.}} = 24^\circ$, при нагревании распадается:

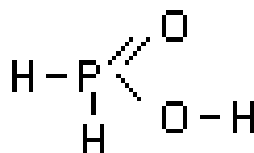


P_4O_{10} – белое, гигроскопичное вещество (поглощает воду из воздуха).

Ангидрид фосфорной кислоты – P_2O_5

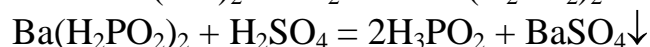
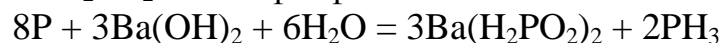
3. Кислородные кислоты фосфора:

1). Гипофосфористая (фосфорноватистая) кислота: H_3PO_2 – одноосновная кислота.



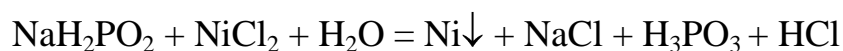
Степень окисления : +1, валентность: 5.

NaH_2PO_2 – гипофосфит.



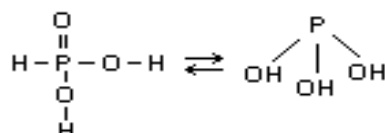
Это кислота средней силы, $K_{\text{д}} = 8,5 \cdot 10^{-2}$

Гипофосфористая кислота и ее соли – сильные восстановители, восстанавливают даже катионы металлов.



Эта реакция лежит в основе нанесения металлических покрытий неэлектролитическим путем на нетокопроводящие изделия.

2). Фосфористая (фосфоновая) кислота: H_3PO_3 – двухосновная кислота.

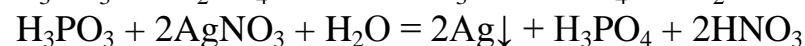
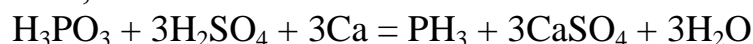


Эта кислота средней силы, неустойчивая.



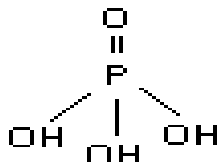
Na_2HPO_3 – фосфит (плохо растворим в воде).

Соли и кислота могут проявлять окислительные свойства в реакциях с активными металлами, а обычно - восстановители.



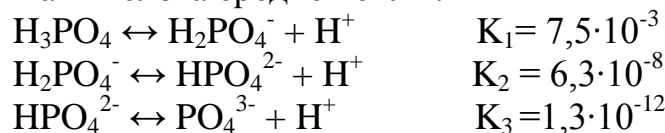
3). Ортофосфорная кислота, метафосфорная кислота, пиропосфорная кислота: H_3PO_4 , $(\text{HPO}_3)_n$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Ортофосфорная кислота (фосфорная): твердое вещество, $t_{\text{пл.}} = 42^{\circ}\text{C}$.



Получение: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4$

Это трехосновная кислота средней силы:



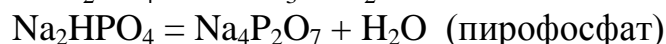
Фосфорная кислота образует три типа солей: фосфаты – средние соли и кислые – гидрофосфаты и дигидрофосфаты. Фосфаты сильно гидролизуются в растворе по аниону:

Na_3PO_4 – фосфат, $\text{pH} = 11$

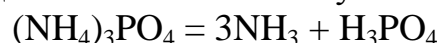
Na_2HPO_4 – гидрофосфат, $\text{pH} = 8$

NaH_2PO_4 – дигидрофосфат, $\text{pH} = 4$

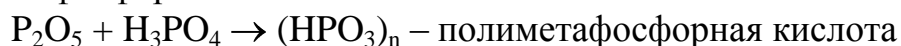
При нагревании кислые соли ведут себя по-разному:



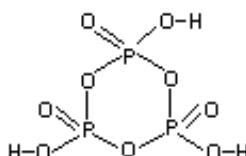
Фосфаты щелочных металлов – устойчивы.



При растворении в ортофосфорной кислоте оксида фосфора (V) получают полифосфорные кислоты:

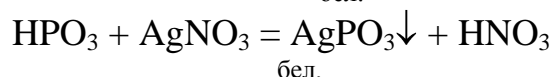
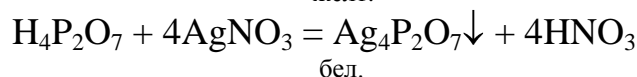
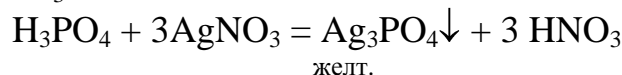


При значении $n = 3$ имеет циклическое строение.



Качественные реакции на фосфорные кислоты

1. AgNO_3



Далее их различают по взаимодействию с белком:

HPO_3 – свертывает белок

H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – не свертывают белок

Аналитическая реакция на фосфат – анион: PO_4^{3-}



Сравнительная характеристика элементов подгруппы мышьяка

При переходе от фосфора к мышьяку и далее к сурьме и висмуту наблюдается нарастание металлических свойств.

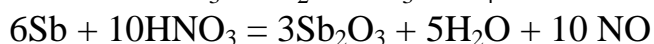
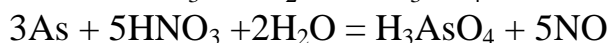
Мышьяк в твердом состоянии имеет две аллотропные модификации – желтую As_4 и серую. Серая модификация обладает металлическим блеском и электропроводностью. Реагирует только с галогенами, при нагревании на воздухе сгорает до As_2O_3 . С тяжелыми металлами (Pb, Ag, Au) мышьяк образует сплавы, а со щелочными металлами – арсениды – соединения стехиометрического состава:



Сурьма – происходит нарастание металлических свойств. По внешнему виду сурьма – металл, обладает значительной хрупкостью, легко измельчается в ступке. Реагирует с галогенами, при нагревании на воздухе сгорает до Sb_2O_3 . С металлами образует сплавы.

Висмут – хрупкий металл, блеск имеет красноватый оттенок. Выше 120° – ковкий и пластичный. Порошок висмута сгорает в атмосфере галогенов с образованием тригалогенидов. При нагревании на воздухе образует оксид Bi_2O_3 . С металлами, даже щелочными, не образует стехиометрических соединений. Проявляет степень окисления только +3.

Кислотно-основные свойства элементов V группы отражают их реакции с кислотами – окислителями, например, с азотной:



При этом неметаллические фосфор и мышьяк окисляются до соответствующих орто-кислот, полуметаллическая сурьма – до гидратированной формы высшего оксида, а металлический висмут до Bi^{+3} .

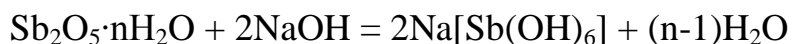
Свойства *гидроксопроизводных* мышьяка, сурьмы и висмута изменяются закономерно.

Между мышьяковой H_3AsO_4 и фосфорной кислотами много общего. Соли – арсенаты – *изоморфны* соответствующим фосфатам.

Если два вещества близкую химическую природу и близкие размеры частиц, образующих кристаллы, то кристаллы обоих веществ по форме и строению оказываются одинаковыми – изоморфными.

Мышьяковистая кислота по своему строению уже нормальный гидроксид As(III) – $\text{As}(\text{OH})_3$, образуется при растворении As_4O_6 в воде, реагирует как со щелочами, образуя AsO_2^- -ион или $[\text{As}(\text{OH})_6]^{3-}$, так и с кислотами.

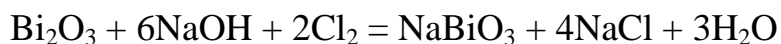
Гидроксоформы Sb(V) не существует. Известен гидратированный оксид $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, растворяется в щелочах, но образует гидроксоанионы, т.е. проявляет кислотные свойства:



Сплавлением Sb_2O_5 со щелочами можно получить Na_3SbO_4 – стибаты.

$\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – амфотерный гидроксид, растворяется как в кислотах с образованием катиона Sb^{3+} , так и в щелочах с образованием анионной формы: $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Висмутовая кислота не существует. Ее соли – висмутаты – могут быть получены:



Соединения $\text{Bi}(\text{V})$ очень сильные окислители:



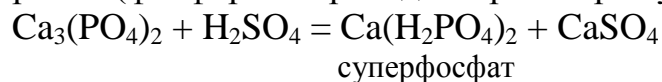
Гидроксид висмута (III) осаждается при действии щелочей:

$3\text{NaOH} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 = \text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NaNO}_3$ – является типичным основанием.

Таким образом, на примере элементов V группы главной подгруппы Периодической системы мы убедились в повышении металлических свойств элементов в пределах группы сверху вниз.

Применение:

Элементарный фосфор используется для получения фосфорного ангидрида, фосфорной кислоты и в органическом синтезе. Важное применение – фосфорное удобрение (фосфорит переводят в растворимую форму).



Фосфорная кислота используется для нанесения антикоррозионных покрытий.

Токсическое действие

Фосфор относится к элементам жизни: в мышечной ткани: 0,3 – 0,8%, в костной ткани: 6 – 7%

В организме взрослого человека: до 780 г фосфора.

Ежедневный прием с пищей: 900 – 2000 мг.

Фосфор входит в состав ДНК, АТФ и АДФ.

Белый фосфор – сильнодействующий яд, летальная доза – 60мг, приводит к выпадению зубов. Растворим в жировых тканях.

Фосфин – ядовитый газ с сильным запахом. Действует на нервную систему. $0,1 \text{ мг/м}^3$ – вызывает рвоту, обморок и смерть. Хроническое отравление приводит к ухудшению зрения.

Оксиды, галогениды фосфора – вызывают ожоги и поражение слизистой оболочки.

Фосфаты металлов – наиболее безопасные соединения для человека.

Лабораторная работа

17.1. Цель работы: изучить свойства фосфора и его соединений.

17.2. Объекты и средства исследования: фосфор красный, фосфат натрия или кальция, оксид фосфора (V), серная кислота (25 %), ортофосфорная

кислота (95 % и 1 М раствор), азотная кислота (65 % и 1 М раствор), 2 М растворы уксусной кислоты и гидроксида аммония, 0,1 М растворы нитрата серебра и перманганата калия, 2 %-ный раствор молибдата аммония, 1 М растворы гидрофосфата и дигидрофосфата натрия, хлорида железа (III), сульфата алюминия, ацетата натрия, карбоната натрия, химические пробирки, фарфоровые чашки, конические стеклянные воронки, стеклянные палочки, универсальная индикаторная бумага, фильтровальная бумага.

17.3. Получение оксида фосфора (V).

Все операции 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) укрепить сухую стеклянную воронку (носиком вверх). Зажечь фосфор накаливаемой стеклянной палочкой. Какое соединение осаждается на стенках воронки? Написать уравнение реакции. Когда весь фосфор сгорит, вложить воронку в кольцо штатива и оставить для опыта 17.4.

17.4. Получение и свойства метафосфорной кислоты.

17.4.1. Получение метафосфорной кислоты из оксида фосфора (V).

Оксид фосфора (V), полученный в опыте 17.3., смыть дистиллированной водой со стенок воронки в пробирку. Когда раствор станет прозрачным добавить в пробирку дистиллированной воды до общего объема 15 мл. На кусочек универсальной индикаторной бумаги, помещенный на предметное стекло, нанести каплю полученного раствора. Объяснить изменение окраски индикатора. Определить pH раствора метафосфорной кислоты. Написать уравнения реакции оксида фосфора (V) с водой в молекулярной и ионной формах. Полученный раствор сохранить для проведения дальнейших опытов.

17.4.2. Взаимодействие метафосфорной кислоты и ее солей с нитратом серебра.

В две пробирки налить по 5 капель раствора метафосфорной кислоты, полученного в опыте 17.4.1. В первую пробирку добавить 1-2 капли раствора азотнокислого серебра, а во вторую – несколько капель карбоната натрия (до слабокислой реакции по универсальному индикатору). В первую пробирку добавить 5 капель азотной кислоты, а во вторую пробирку – 1-2 капли раствора нитрата серебра. Отметить цвет осадка. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. В какой среде может быть осажден метафосфат серебра?

17.4. Получение и свойства ортофосфорной кислоты.

17.4.1. Получение ортофосфорной кислоты окислением красного фосфора. (*Все операции проводить в вытяжном шкафу!*)

Красный фосфор (0,1 г) поместить в фарфоровую чашку и добавить 5 мл 65 % азотной кислоты. Чашку установить на асбестовую сетку и нагревать до прекращения выделения оксида азота (IV), который образуется при окислении оксида азота (II) кислородом воздуха. Ортофосфорная кислота получается в

виде сиропообразной почти бесцветной массы. Написать уравнение реакции окисления фосфора азотной кислотой, учитывая, что в ней принимает участие и вода. Полученный продукт сохранить для проведения дальнейших опытов.

17.4.2. Получение ортофосфорной кислоты из фосфатов натрия или кальция.

Поместить в пробирку 0,2 г фосфата натрия или 0,2 г фосфата кальция и добавить 1 мл раствора серной кислоты. Смесь прокипятить. При необходимости отфильтровать жидкость от осадка. Доказать присутствие в фильтрате ортофосфорной кислоты, используя раствор молибдата аммония подкисленный азотной кислотой. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

17.4.3. Обнаружение ортофосфорной кислоты и ее солей.

В две пробирки налить по 5 капель раствора гидрофосфата натрия. В первую пробирку добавить 2 капли раствора нитрата серебра, во вторую – сначала 3-4 капли раствора азотной кислоты, а затем 5 капель раствора молибдата аммония. Смесь нагреть. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Указать вид и цвет осадков.

17.5. *Получение и свойства солей ортофосфорной кислоты.*

17.5.1. Получение фосфатов железа (III) и алюминия.

В одну пробирку налить 5 капель раствора хлорида железа (III), в другую – 5 капель раствора сульфата алюминия. В каждую из пробирок добавить по 5 капель раствора ацетата натрия и раствора гидрофосфата натрия. Объяснить наблюдаемые явления. Каков 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 хлороводородной кислоты.

17.5.2. *Гидролиз фосфатов натрия.*

С помощью рН-метра определить рН 1 М растворов фосфата натрия, гидрофосфата натрия и дигидрофосфата натрия. На какой ступени практически остановился гидролиз фосфата натрия? Написать уравнение гидролиза фосфата натрия по первой ступени. Накопление каких ионов препятствует дальнейшему гидролизу этой соли?

Занятие № 18. ХИМИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Электронная конфигурация: $ns^2 np^2$

Начиная с кремния появляются d - подуровни, не увеличивающие степень окисления.

Металлические свойства в пределах группы увеличиваются:

C – неметалл,

Si – Ge – полупроводники,

Sn, Pb – металлы.

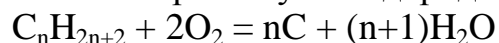
Простые вещества, получение и свойства.

В природе углерод существует в виде нескольких модификаций:

Алмаз – sp^3 – гибридизация (кубическая решетка)

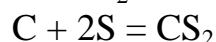
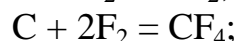
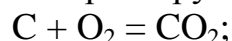
Графит – sp^2 – гибридизация (состоит из слоев).

Сажа – измельченный графит – используется в промышленности, получают при неполном сгорании углеводородов:



Углерод – инертное вещество, не реагирует с O_2 , H_2 , Hal_2 при стандартных условиях.

При нагревании реагирует:



С металлами при высоких температурах углерод образует карбиды (CaC_2 , Al_4C_3). Карбиды d-элементов – соединения нестехиометрического состава.

Кремний – существует в виде одной модификации, в которой находится в sp^3 – гибридном состоянии, важный полупроводник, инертное вещество (характерная степень окисления: +4.).

При стандартных условиях реагирует с фтором: $Si + 2F_2 = SiF_4$

При нагревании с кислородом: $Si + O_2 = SiO_2$

Аморфный кремний реагирует с водой: $Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2$

Не реагирует с кислотами, а в щелочах растворяется:



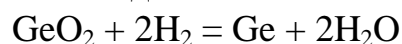
В свободном состоянии кремний получают восстановлением оксида кремния:

в промышленности: $SiO_2 + C = Si + CO_2$

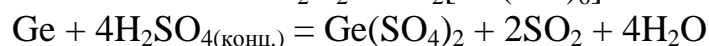
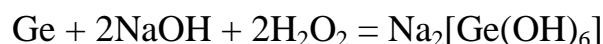
в лабораторных условиях: $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$.

Германий:

Получается из отходов химических производств:



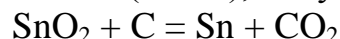
Используется в полупроводниковой промышленности. По свойствам похож на кремний, но более инертный. Реагирует со щелочами в присутствии окислителей.



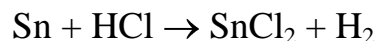
Характерные степени окисления: +2, +4.

Олово:

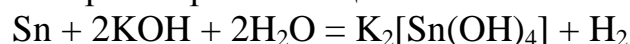
Типичный, легкоплавкий металл. Существует в виде двух модификаций: α-олово (серое), β-олово (белое), получают восстановлением оксидов олова:



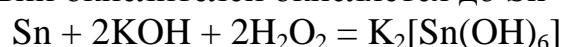
Малоактивный металл, проявляет степени окисления +2 и +4, электродный потенциал еще отрицательный, поэтому медленно растворяется в разбавленных кислотах:



При нагревании растворяется в щелочах:



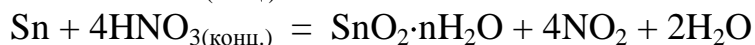
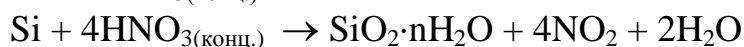
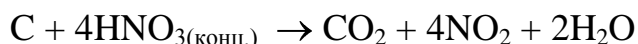
В присутствии окислителей окисляется до Sn^{+4} :



Свинец:

Типичный металл, со слабым амфотерным характером. Устойчивая степень окисления: +2, в степени окисления +4 – сильный окислитель (неустойчивый). Соли плохо растворяются в воде: $\text{PbCl}_2 \downarrow$, $\text{PbSO}_4 \downarrow$.

Углерод, кремний – неметаллы, германий, олово – типичные амфотерные металлы, свинец – уже металл. Этот переход заметен в реакциях с азотной кислотой:



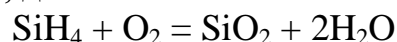
Происходит увеличение металлических свойств.

Соединения.

1. С водородом: CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 – устойчивость соединений уменьшается слева направо. Силан, в отличие от метана уже на холоду реагирует со щелочью:

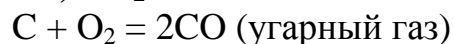


Легко окисляется, даже самовоспламеняется:



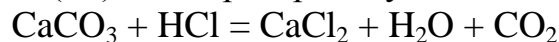
Получение: $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4$

2. Оксиды: **CO, CO₂**



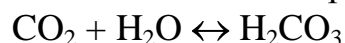
С водой не реагируют, но при взаимодействии со щелочью при повышенном давлении образует формиат натрия, не типичный кислотный оксид.

Оксид углерода (IV) в лабораторных условиях получают:

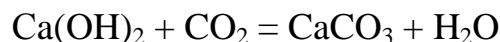


CO_2 – газ без вкуса, без запаха, $t_{\text{возгонки}} = -78^\circ\text{C}$, при нормальном давлении переходит из кристаллического состояния в газообразное, минуя жидкое. Молекула линейная, углерод находится в состоянии sp -гибридизации, координационное число углерода равно 2.

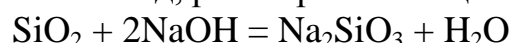
При взаимодействии с водой образует слабую угольную кислоту:



При взаимодействии с основными оксидами и гидроксидами образует два типа солей: средние и кислые:



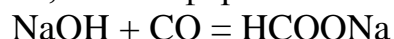
SiO_2 – очень устойчивое соединение, атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации, координационное число кремния равно 4. Оксид кремния – кислотный оксид, растворимый в щелочах:



Оксиды германия, олова и свинца в степенях окисления +2 и +4 проявляют амфотерный характер, но в пределах группы наблюдается снижение кислотных свойств и увеличение основных. Причем для германия более характерна степень окисления +4, а для свинца – +2.

3. Гидроксиды:

C^{+2} : HCOOH – муравьиная кислота – слабая органическая одноосновная кислота, соли – формиаты могут быть получены по реакции:

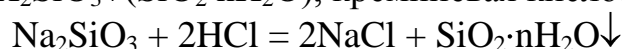


C^{+4} : H_2CO_3 , угольная кислота – слабая двухосновная кислота:

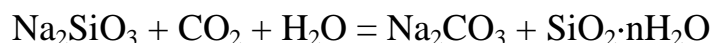


Соли – карбонаты, в водном растворе сильно гидролизуются, среда – щелочная.

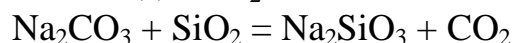
Si^{+4} : $\text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow (\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, кремниевая кислота, соли – силикаты



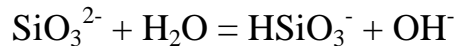
Кремниевая кислота – чрезвычайно слабая, не растворимая в воде, вода над осадком имеет нейтральную среду, вытесняется из растворов солей даже угольной кислотой:



С другой стороны – при сплавлении карбонатов и оксида кремния вытесняется летучий оксид – CO_2 :



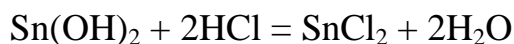
Соли кремниевой кислоты – силикаты. В воде сильно гидролизуются:



Ge^{+4} : H_2GeO_3 ($\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – свойства похожи на свойства кремниевой кислоты.

Na_2GeO_3 – германат натрия

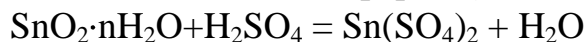
Sn: Sn(OH)_2 – гидроксид амфотерного характера, растворяется как в кислотах с образованием катионной формы, так и в щелочах с образованием анионной формы:



$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – не растворим в воде, существует в виде двух модификаций: α и β - оловянная кислота.



α - форма (более активна).



α - форма переходит в β - форму, происходит "старение".

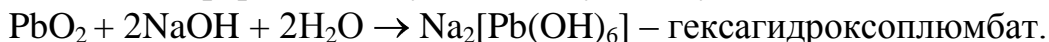


β - форма устойчива к воздействию кислот и щелочей, получается при нагревании олова с концентрированной азотной кислотой:



Pb: $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – гидроксид основного характера со слабо выраженной амфотерностью.

$\text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - эта форма не получена, но существуют соли - плюмбаты:



Увеличение основных свойств гидроксидов наблюдается сверху вниз в группе.

Применение.

1. Уголь, углеводороды нефти и природного газа – топливо, карбонаты – известняк, мрамор – строительные материалы, малахит, лазурит – поделочные камни, сажа – наполнитель резин и пр.

2. Германий, кремний – полупроводники, оксид кремния находит широкое применение в строительстве, производстве стекла, фарфора, керамики, в металлургии.

3. Олово используют для получения белой жести, свинец – для защиты от радиоактивного излучения.

Токсическое действие.

Из соединений углерода токсичны – CO –угарный газ и фосген (COCl_2), остальные нет.

Кремний и его соединения не ядовиты, вред может быть от пыли (засоряет легкие – силикоз легких).

Олово и его соединения не ядовиты. При недостатке олова наблюдается задержка роста.

Свинец – яд, вызывает изменения в нервной системе, протоплазмальный яд широкого действия, нарушает витаминный обмен. ПДК – 1мг/м^3 , 10г – летальная доза.

Лабораторная работа

Свойства соединений углерода и кремния

18.1. Цель работы: ознакомиться с методами получения и свойствами соединений углерода и кремния.

18.2. Объекты и средства исследования: уголь древесный, оксид меди (II), карбонат кальция (мрамор), карбонат магния, карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, карбонат гидроксомеди (II), карбид кальция, оксид кремния (кварцевый песок), магний (порошок), силикат калия, хлорид кальция, азотная кислота (65 %), хлороводородная кислота (конц., 20 %, 1 М и 1:1), серная кислота (96 %), гидроксид кальция (0,15 %), гидроксид натрия (1 М и 20 %), силикат натрия (10 %), 1 М растворы сульфата алюминия, карбоната натрия, хлорида кальция, хлорида бария, сульфата меди(II), сульфата магния, гидрокарбоната натрия, хлорида кальция, химические пробирки химические, центрифуга, пробка с газоотводной трубкой, рН-метр, ступка и пестик, шпатели, стеклянные палочки, универсальная индикаторная бумага, фильтровальная бумага.

18.3. Свойства углерода.

18.3.1. Окисление угля азотной кислотой. (*Все операции проводить в вытяжном шкафу!*)

Крупинку древесного угля поместить в пробирку и прилить 2 мл 65 % азотной кислоты. Нагреть. Объяснить наблюдаемые явления. Какие газы выделяются? Написать уравнения реакции в молекулярной и электронно-ионной формах.

18.4. Получение и свойства диоксида углерода.

В пробирку поместить несколько кусочков мрамора и прилить 5-6 мл концентрированной соляной кислоты, а затем пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой.

18.4.1. Свойства диоксида углерода.

18.4.1.1. В пробирку налить 5 мл дистиллированной воды. Пропустить ток диоксида углерода через дистиллированную воду в течение 3-5 минут. На кусочек универсальной индикаторной бумаги, помещенный на предметное стекло, нанести каплю полученного раствора. Определить значение рН раствора. Какие процессы происходят при взаимодействии диоксида углерода с водой? Какие ионы присутствуют в полученном растворе? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Ознакомиться с константами диссоциации угольной кислоты.

18.4.1.2. В пробирку налить 1 мл раствора сульфата алюминия и по каплям добавить раствор гидроксида натрия до полного растворения, образующегося осадка. Через полученный раствор пропустить ток диоксида углерода. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

18.5. Получение и свойства солей угольной кислоты.

18.5.1. Налить в пробирку 3 мл раствора гидроксида кальция и пропускать через него слабый ток диоксида углерода до тех пор, пока образовавшийся осадок не растворится. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Почему осадок растворяется в избытке диоксида углерода?

Полученный раствор разлить в две пробирки. Раствор в первой пробирке прокипятить, а к содержимому второй пробирки добавить по каплям раствор

гидроксида кальция до появления мути. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах. Объясните наблюдаемые явления.

18.5.2. Гидролиз солей угольной кислоты.

С помощью рН-метра определить рН растворов карбоната и гидрокарбоната натрия. Почему различаются рН растворов этих солей? Написать уравнения реакций гидролиза этих солей в молекулярной и ионной формах.

18.6. Свойства карбида кальция. (Все операции проводить в вытяжном

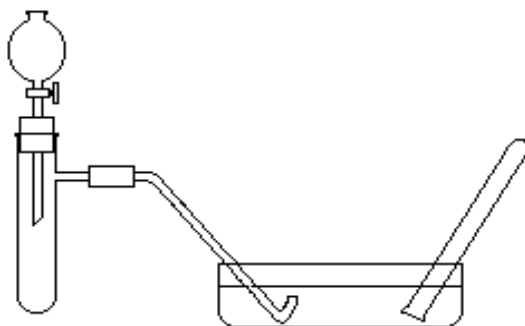


Рис. Прибор для изучения свойств карбида кальция.

шкафу!)

Собрать прибор и проверить его герметичность. В сухую пробирку Вюрца положить 2-3 кусочка (около 5 г) карбида кальция, в капельную воронку налить воды. Приливая к карбиду кальция по каплям воду, пропустить через прибор ток газа (для чего?), а затем собрать газ в пробирку над водой и испытать его горящей лучинкой. Что происходит? Написать уравнение реакции. По окончании реакции профильтровать раствор через бумажный фильтр и определить рН раствора с помощью универсального индикатора. Объяснить наблюдаемые явления. Как различаются карбиды металлов по действию на них воды? Почему карбид кальция можно назвать ацетиленидом, а карбиды бериллия и алюминия нельзя? Написать уравнения реакций карбидов этих металлов с водой.

18.7. Получение и свойства кремния.

18.7.1. Получение аморфного кремния.

В фарфоровой ступке тонко измельчить 0,5 г сухого кварцевого песка и смешать с 0,75 г порошкообразного магния. Смесь высыпать в пробирку, закрепленную в лапке штатива над листом железа или асбеста. Прогреть пробирку по всей длине, а затем сильно накаливать ее дно. Когда смесь сильно раскалится от происходящей реакции, накаливание прекратить, а пробирке дать остыть.

Разбив пробирку, перенести продукт прокаливания небольшими порциями в стакан с 10 мл 20 % раствора хлороводородной кислоты. Какой газ выделяется? Чем объяснить наблюдаемые всплески? Объяснить образование белого дыма. Написать уравнения реакций в молекулярной, ионной и электронно-ионной формах. Отфильтровать осадок кремния и промыть его на фильтре дистиллированной водой.

18.7.2. Свойства кремния.

Небольшое количество полученного аморфного кремния поместить в пробирку и добавить туда 8-10 капель 20 % раствора гидроксида натрия. Нагреть. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции в молекулярной и электронно-ионной формах. Как взаимодействует кремний с кислотами. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярной и электронно-ионной формах.

18.8. *Получение и свойства кремниевой кислоты.*

18.8.1. Получение гидрогеля кремниевой кислоты.

Налить в пробирку 3 мл раствора силиката натрия, быстро прилить к нему 2 мл раствора хлороводородной кислоты и перемешать стеклянной палочкой. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакции в молекулярной и ионной формах.

18.8.2. Взаимодействие гидрогеля кремниевой кислоты с растворами щелочей.

В пробирку с гидрогелем кремниевой кислоты, полученным в п. 18.8.1. добавить 5 мл 20 % раствора гидроксида натрия и перемешать стеклянной палочкой. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

Занятие № 19. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА p-ЭЛЕМЕНТОВ-МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Лабораторная работа

19.1. Цель работы: ознакомиться с методами получения и свойствами олова, свинца, алюминия и их соединений.

19.2. Объекты и средства исследования: олово металлическое гранулированное, цинк, свинец, алюминий (гранулированный, опилки и проволока), карбонат натрия, нитрат ртути (II), сульфид натрия, оксид свинца (II, IV), оксид свинца (IV), ацетат свинца (II), хлорная известь; растворы: хлороводородная кислота (37 %, 20 %, 1 М и 2 М), серная кислота (96 %, 1 и 2 М), азотная кислота (65 %, 1 и 2 М), гидроксид натрия (40%, 10%, 2 М), гидроксид калия (40 %), гидроксид аммония (25 % и 2 М), хлорид олова (II) (0,5 М), хлорид олова (IV) (0,5 М), нитрат висмута (0,5 н.), перманганат калия (0,1 %), бихромат калия (1 М), хромат калия (0,2 М), бромная вода (3 %), ацетат свинца (0,2 М), иодид калия (0,5 %), хлорид натрия (0,5 М), перекись водорода (3 %), сульфат марганца (0,2 М), сульфат натрия (0,2 М), химические пробирки фарфоровые чашки, воронка Бюхнера, колба Бунзена, стеклянные палочки, стаканы на 50 мл (3 шт.), коническая воронка, электроплитка, асбестовая сетка, фильтровальная бумага, наждачная бумага.

19.3. Получение и свойства олова.

19.3.1. Получение олова восстановлением цинком.

Налить в пробирку 0,5 мл раствора хлорида олова (II) и опустить пластинку металлического цинка. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах. Пользуясь данными таблицы стандартных электродных потенциалов, предсказать, какие металлы способны восстанавливать олово из растворов его солей.

19.3.2. Взаимодействие олова с кислотами.

В три пробирки поместить по одной грануле олова и добавить 5-10 капель 1М растворов кислот: в первую пробирку - хлороводородной, во вторую - серной, в третью - азотной. Отметить с какой кислотой реакция требует нагрева. Какие газы выделяются при реакциях? Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах.

Проделать аналогичный опыт с концентрированными растворами хлороводородной, серной и азотной кислот. Какие газы выделяются при этих реакциях? Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах.

19.3.3. Взаимодействие олова с растворами щелочей.

Поместить в пробирку одну гранулу олова и прилить 5-10 капель концентрированного раствора гидроксида натрия. Нагреть. Что наблюдается? Какой газ выделяется? Какое вещество играет роль окислителя? Какова роль щелочи? Написать уравнение реакции в молекулярной и электронно-ионной формах.

19.4. *Получение и свойства соединений олова.*

19.4.1. Получение и свойства гидроксида олова (II).

Налить в три пробирки по 4-5 капель раствора хлорида олова (II). В первую и вторую пробирки прибавить по каплям 2 М раствор гидроксида натрия до образования осадка, а в третью прилить раствор гидроксида аммония. В первую пробирку добавить по 10-15 капель 2 М раствора гидроксида натрия, во вторую - 10-15 капель раствора хлороводородной кислоты, а в третью - 10-15 капель раствора гидроксида аммония. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

19.4.2. Получение и свойства оловянной кислоты.

В пробирку налить 10 мл раствора хлорида олова (IV) и добавить 25% водный раствор аммиака до полного выпадения осадка. Слить маточный раствор, промыть осадок дистиллированной водой методом декантации. Полученный продукт разделить на две пробирки и добавить в одну пробирку 5-10 капель раствора гидроксида натрия, а в другую - 5-10 капель раствора хлороводородной кислоты. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

19.4.3. Получение и свойства β -оловянной кислоты.

В фарфоровую чашку поместить 0,5 г олова и добавить 5 мл концентрированного раствора азотной кислоты. Нагреть до кипения. Кипятить до полного растворения олова. Наблюдать образование белого осадка - оловянной кислоты. После охлаждения содержимое чашки промыть дистиллированной водой методом декантации. Отфильтровать на воронке Бюхнера. Высушить в сушильном шкафу при 70-80°C. Определите выход полученного продукта от теоретического.

В две пробирки поместить по 0,1 г полученного продукта и добавить в одну пробирку 5-10 капель раствора гидроксида натрия, а в другую - 5-10 капель раствора хлороводородной кислоты. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

19.4.4. Восстановительные свойства соединений олова (II).

В одну пробирку налить 4-5 капель раствора перманганата калия, в другую - 4-5 капель раствора дихромата калия, в третью - бромной воды. В первую и вторую пробирки добавить по 2-3 капли раствора серной кислоты. В каждую пробирку добавить 5-10 капель раствора хлорида олова (II). Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах.

19.5. *Получение и свойства свинца.*

19.5.1. Получение свинца восстановлением цинком.

Налить в пробирку 0,5 мл раствора ацетата свинца (II) и опустить пластинку металлического цинка. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах. Пользуясь данными таблицы стандартных электродных потенциалов предсказать, какие металлы способны восстанавливать свинец из растворов его солей.

19.5.2. Взаимодействие свинца с кислотами.

В три пробирки положить по кусочку свинца и добавить в них 5-10 капель 1 М растворов кислот: в первую пробирку - хлороводородной, во вторую - серной, в третью - азотной. Нагреть пробирки пламенем газовой горелки. Отметить, с какой кислотой реакция требует нагрева. Какие газы выделяются при реакциях? После охлаждения растворов добавить в каждую пробирку по 2-3 капли раствора иодида калия - реактива на ион Pb^{2+} . Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах.

Проделать аналогичный опыт с концентрированными растворами хлороводородной, серной и азотной кислот. Объяснить плохую растворимость свинца в концентрированных растворах хлороводородной и азотной кислот. Какие газы выделяются при этих реакциях? Напишите уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах.

19.5.3. Взаимодействие свинца с растворами щелочей.

Поместить в пробирку кусочек свинца и прилить 5-10 капель 40 % раствора гидроксида натрия. Нагреть. Что наблюдается? Какой газ выделяется? Какое вещество играет роль окислителя? Какова роль щелочи? Написать уравнение реакции в молекулярной и электронно-ионной формах.

19.6. Получение и свойства соединений свинца.

19.6.1. Получение и свойства гидроксида свинца (II).

В две пробирки налить по 5 капель раствора ацетата свинца (II) и добавить в каждую пробирку по несколько капель раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. В одну пробирку добавить раствор азотной кислоты, а в другую - раствор гидроксида натрия до полного растворения осадка. Объяснить наблюдаемые явления. Почему при растворении гидроксида свинца (II) нельзя пользоваться хлороводородной или серной кислотами? Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

19.6.2. Получение и свойства тетрагидроксоплюмбата (II) натрия.

Налить в пробирку 4-5 капель раствора ацетата свинца (II) и добавить 15-20 капель раствора гидроксида натрия. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

К полученному раствору тетрагидроксоплюмбата (II) натрия добавить 10 капель раствора пероксида водорода. Тщательно перемешать стеклянной палочкой. Наблюдать выпадение коричневого осадка оксида свинца (IV). Если осадок не выпадает, нагреть пробирку с раствором пламенем газовой горелки или на водяной микробане. Написать уравнения реакции в молекулярной и электронно-ионной формах. Какие свойства проявляет тетрагидроксоплюмбат (II) натрия в этой реакции?

19.6.3. Свойства оксида свинца (II,IV).

В пробирку налить 5-10 капель концентрированного раствора хлороводородной кислоты и добавить немного оксида свинца (II, IV) (сурика). Нагреть. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах. Какие свойства проявляет оксид свинца (II,IV) в этой реакции?

19.7. Свойства алюминия.

19.7.1. Взаимодействие алюминия с растворами кислот.

В три пробирки налить по 5 капель разбавленных (1 М) растворов хлороводородной, серной и азотной кислот. Опустить в каждую пробирку по кусочку алюминия одинакового размера. В какой из кислот более энергично протекает реакция? Какие газы выделяются?

Аналогично провести эксперименты с концентрированными растворами этих кислот (*В вытяжном шкафу!*). Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах.

19.7.2. Взаимодействие алюминия с растворами щелочей.

В пробирку налить 0,5 мл раствора щелочи. Опустить кусочек алюминия. Нагреть. Наблюдать растворение металла. Какой газ выделяется? Какое вещество играет роль окислителя? Какова роль щелочи? Написать уравнение реакции в молекулярной и электронно-ионной формах.

19.7.3. Взаимодействие алюминия с кислородом и водой.

Кусочек алюминиевой проволоки длиной 5 см зачистить наждачной бумагой, согнуть дугой и опустить концами в пробирку с раствором нитрата ртути (II). Через 1-2 минуты алюминиевую проволоку достать из раствора нитрата ртути (II), промокнуть фильтровальной бумагой и опустить одним концом в пробирку с дистиллированной водой, а другой конец проволоки оставить на воздухе. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и электронно-ионной формах.

19.8. Свойства соединений алюминия.

19.8.1. Получение и свойства гидроксида алюминия.

Налить в три пробирки по 4 капли раствора сульфата алюминия. В первую и вторую пробирку прибавить по каплям 2 М раствор гидроксида натрия до образования объемистого осадка, а в третью – прилить раствор гидроксида аммония. В первую пробирку добавить 10-15 капель 2 М раствора гидроксида натрия, во вторую – 10-15 капель раствора хлороводородной кислоты, а в третью – 10-15 капель раствора гидроксида аммония. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

19.8.2. Гидролиз солей алюминия.

С помощью рН-метра определить рН 1 М раствора сульфата алюминия. Написать уравнения гидролиза сульфата алюминия в молекулярной и ионной формах.

В пробирку налить 4-5 капель раствора сульфата алюминия и добавить столько же раствора карбоната натрия. Что образуется в результате гидролиза? Почему в этом случае гидролиз протекает необратимо? Написать уравнения реакции в молекулярной и ионной формах. В другую пробирку налить 4-5 капель сульфата алюминия и добавить 1 каплю раствора гидроксида натрия. Что наблюдается? Добавить в пробирку гидроксид натрия до полного растворения осадка. Затем добавить 10-15 капель раствора хлорида аммония. Раствор нагреть и прокипятить до полного удаления аммиака. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Контрольные вопросы по теме «Элементы IIIA – VA групп»

1. В виде каких соединений встречается в природе азот?

- 1) Mg_3N_2 2) NH_3 3) KNO_3 4) $NaNO_2$

2. В результате каких реакций получается азот?

- 1) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t}$ 3) $Zn + HNO_{3, \text{ конц}} \rightarrow$
 2) $NH_3 + O_2 \xrightarrow{t}$ 4) $NH_4NO_3 \xrightarrow{t}$

3. В результате каких реакций получается аммиак?

- 1) $N_2 + H_2 \xrightarrow{t, \text{ катализ}}$ 3) $NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow$
 2) $NH_4NO_2 \xrightarrow{t}$ 4) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t}$

4. Чем можно осушить аммиак?

- 1) H_2SO_4 2) $CaCl_2$ 3) $NaOH$ 4) P_2O_5

5. Какие оксиды азота являются ангидридами кислот?

- 1) N_2O 2) NO 3) N_2O_3 4) N_2O_5

6. Какие оксиды азота при растворении в воде образуют кислоты?

- 1) N_2O 2) NO 3) N_2O_3 4) NO_2

7. Какие реакции используют для получения оксида азота (II) в лабораторных условиях?

- 1) $N_2 + O_2 \xrightarrow{t}$ 3) $Cu + HNO_{3, 30\%} \rightarrow$
 2) $NH_3 + O_2 \xrightarrow{Pt, t}$ 4) $KI + KNO_2 + H_2SO_{4, \text{ разб}} \rightarrow$

8. Какие реакции используют обычно для получения оксида азота (IV) в лаборатории?

- 1) $Cu + HNO_{3, \text{ конц}} \rightarrow$ 3) $AgNO_3 \xrightarrow{t}$
 2) $Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t}$ 4) $HNO_{3, \text{ конц}} \xrightarrow{e}$

9. Какие нитраты разлагаются при нагревании с выделением оксида азота (IV)?

- 1) NH_4NO_3 3) $Pb(NO_3)_2$
 2) $NaNO_3$ 4) $Cu(NO_3)_2$

10. Какие металлы взаимодействуют с концентрированной азотной кислотой?

- 1) Cu 2) Ag 3) Hg 4) Au

11. В виде каких соединений встречается в природе фосфор?

- 1) $Ca_3(PO_4)_2$ 3) P_2O_5
 2) Ca_3P_2 4) PCl_5

12. Какую конфигурацию валентных электронов имеет фосфор в основном состоянии?

- 1) $\dots 3s^1 3p^3 3d^1$ 2) $\dots 3s^2 3p^3$

13. Какие реакции можно использовать для получения ортофосфорной кислоты?

- 1) $P_{\text{красн}} + HNO_{3, \text{ конц}} \xrightarrow{t}$ 3) $P_2O_5 + H_2O \xrightarrow{t}$
 2) $Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ 4) $Ca_3(PO_4)_2 + CH_3COOH \rightarrow$

14. Сколько разных типов солей образуется при сливании растворов гидроксида кальция и ортофосфорной кислоты?

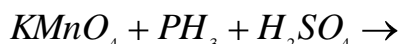
15. Какую реакцию имеет раствор дигидрофосфата натрия (гидрофосфата натрия, фосфата натрия)?

- 1) нейтральную 2) кислую 3) щелочную

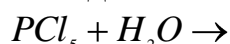
16. Какое вещество следует добавить к раствору фосфата натрия, чтобы усилить гидролиз?

- 1) HCl 2) NaOH 3) NaCl 4) CO₂

17. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в правой части уравнения:



18. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов:



19. Какого состава образуется осадок при сливании растворов хлорида кальция и гидрофосфата натрия?

- 1) Ca₃(PO₄)₂ 2) CaHPO₄ 3) Ca(H₂PO₄)₂

20. Какого цвета ортофосфат серебра?

- 1) белый 3) оранжевый
2) желтый 4) коричневый

21. Как распределены валентные электроны по орбиталям в атоме углерода в возбужденном состоянии?

- 1) $2s^2 2p_x^2 p_y p_z$ 2) $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 3) $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

22. Какая соль образуется при пропускании избытка CO₂ в раствор гидроксида кальция?

- 1) CaCO₃ 2) Ca(HCO₃)₂ 3) (CaOH)₂CO₃

23. Какие вещества можно использовать для осушения CO₂?

- 1) H₂SO₄ 3) NaOH
2) P₂O₅ 4) Na₂CO₃

24. С какими веществами взаимодействует кремний?

- 1) HCl_{конц} 3) H₂SO_{4,разб}
2) NaOH_{раствор} 4) HNO_{3,конц} + HF

25. Какую реакцию имеет водный раствор K₂SiO₃?

- 1) кислую 3) слабощелочную
2) нейтральную 4) щелочную

26. Какие вещества образуются в результате гидролиза SiCl₄?

- 1) Si(OH)₂Cl₂ 3) HCl
2) SiO₂·x nH₂O 4) H₂SiF₆

27. Какое вещество следует добавить к раствору K₂SiO₃, чтобы усилить гидролиз?

- 1) KOH 2) NH₄Cl 3) CO₂ 4) KCl

28. Напишите уравнение реакции и приведите сумму коэффициентов:



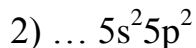
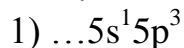
29. Какая соль термически наименее устойчива?

- 1) K₂CO₃ 2) MgCO₃ 3) CaCO₃ 4) (CuOH)₂CO₃

30. Напишите уравнение реакции и приведите сумму коэффициентов:



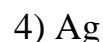
31. Какова конфигурация валентных электронов в атоме олова в основном состоянии:



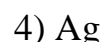
32. Какие степени окисления проявляет свинец в наиболее устойчивых соединениях?



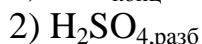
33. Какие металлы вытесняются оловом из растворов солей?



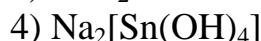
34. Какие металлы вытесняют олово из растворов солей?



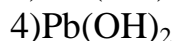
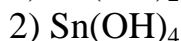
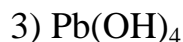
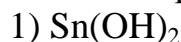
35. С какими кислотами взаимодействует свинец?



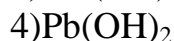
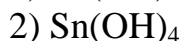
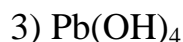
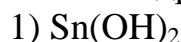
36. Какие соединения олова проявляют восстановительные свойства?



37. Какой из гидроксидов проявляет наиболее основные свойства?



38. Какой из гидроксидов проявляет наиболее кислотные свойства?



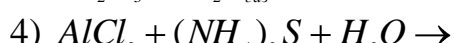
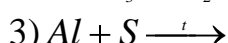
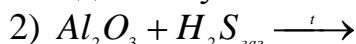
39. Напишите уравнение реакции и приведите сумму коэффициентов:



40. Напишите уравнение реакции и приведите сумму коэффициентов в левой части уравнения:



41. Какие реакции можно использовать для получения Al₂S₃?



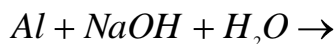
42. Какое вещество следует добавить к раствору AlCl₃, чтобы усилить гидролиз соли?



43. Написать уравнение реакции и привести сумму коэффициентов:



44. Написать уравнение реакции и указать число атомов всех элементов в соли – продукте взаимодействия:

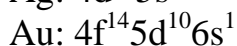
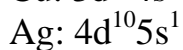
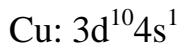


45. В чем растворяется Al(OH)₃?



Занятие № 20. ПОДГРУППА МЕДИ (Cu, Ag, Au)

Элементы подгруппы меди содержат на предпоследнем d – подуровне 9 электронов, но d^{10} – конфигурация более устойчивая, наблюдается проскок с s – подуровня одного электрона, и на d – подуровне становится 10 электронов.



Характерные степени окисления: +1, +2, +3.

Валентными являются s – электрон последнего уровня и d – электроны предпоследнего уровня.

Медь, в основном, находится в земной коре в виде сульфидных руд. Главные минералы: халькопирит – CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) – Cu_2S , ковеллин – CuS , малахит – $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Встречается самородная медь.

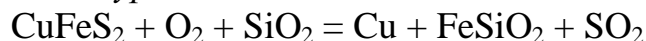
Самородное серебро также встречается редко, в основном, природное серебро находится в виде сульфидных минералов – аргентит – "серебряный блеск"- Ag_2S

Золото встречается, в основном, в самородном состоянии, редко как примесь в полиметаллических рудах, в виде сульфидов.

Получение металлов

Медь получается пирометаллургическими и гидрометаллургическими методами.

Пирометаллургический метод:



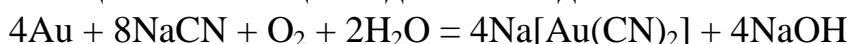
Далее медь очищается электрохимическим методом (черновая медь подключается к положительному полюсу источника тока, идет электролиз с растворимым анодом).

Гидрометаллургический метод:

Руду обрабатывают растворами, реагирующими с соединениями меди с образованием Cu^{2+} . Из полученного раствора выделяют металлическую медь действием порошкообразного железа или электролитическим методом.

Золото выделяют из золотоносных пород промывкой.

Очищают золото цианидным методом:



$2\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{Zn} = 2\text{Au} + \text{Na}_2[\text{Zn}^{2+}(\text{CN})_4]$ – получение золота в промышленности.

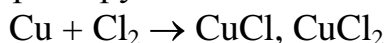
Серебро извлекают из измельченной руды растворением в кислоте с последующим восстановлением цинком или цианированием так же как и золото.

Простые вещества.

Cu, Ag, Au – типичные металлы, обладающие металлическим блеском, ковкостью, пластичностью, теплопроводностью, электропроводностью. Причем, эти свойства особенно ярко проявляются у этих металлов, так как в образовании “металлической” связи принимают участие не только внешний s-электрон, но и электроны нестабильного предвнешнего d-подуровня.

Химическая активность убывает от меди к золоту.

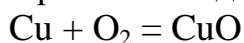
Легче всего реагирует с галогенами медь:



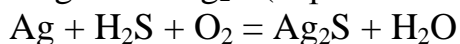
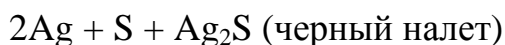
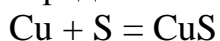
Серебро и золото реагируют с галогенами при нагревании:



С водородом непосредственно не реагируют. Кислородом окисляются при нагревании медь и серебро:



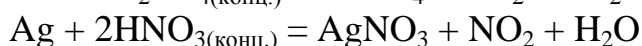
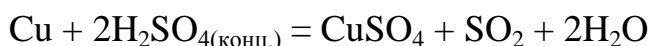
С серой непосредственно реагирует медь и серебро:



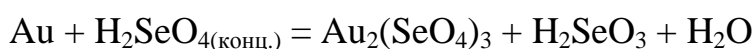
Реакции с кислотами:

Электродные потенциалы:	$E^\circ_{298}, \text{В}$	Cu	Ag	Au
	Ξ^+	+0,52	+0,799	+1,692
	Ξ^{2+}	+0,34		

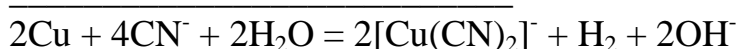
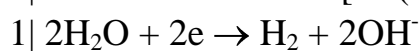
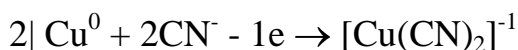
Чем более положительный электродный потенциал, тем менее активный металл. Медь, серебро, золото реагируют с кислотами второго рода, являющимися сильными окислителями:



Золото не растворяется, ни в серной, ни в азотной кислотах, только в селеновой:



Медь растворяется в водных растворах цианидов (за счет комплексообразования):



Золото растворяется в “царской водке” (смесь соляной и азотной кислот):

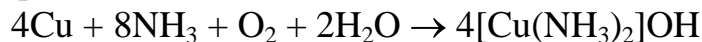


Золото растворяется в соляной кислоте, насыщенной хлором

$2\text{Au} + 2\text{HCl} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{HAuCl}_4$ (тетрахлорозолотая кислота).

Серебро и золото в отсутствие окислителей не растворяются в щелочах.

Медь растворяется в аммиаке:



Эти элементы образуют сплавы:

Бронза: $\text{Cu} + \text{Sn}$

Латунь: $\text{Cu} + \text{Zn}$

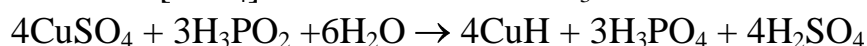
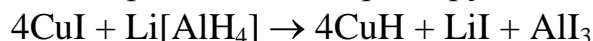
Мельхиор: $\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Fe}$

Соединения элементов подгруппы меди.

Соединения этих элементов отличаются друг от друга, поэтому рассмотрим каждый элемент отдельно.

Медь:

С водородом непосредственно не реагирует:



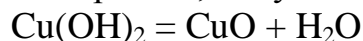
CuH – легко окисляется на воздухе.

С кислородом: CuO , Cu_2O – не растворимы в воде, имеют основной характер.

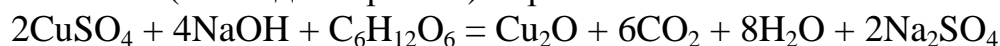
При нагревании оксид меди(II) разлагается:



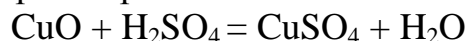
CuO – черный порошок, получается при разложении:



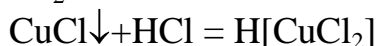
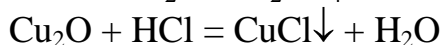
Cu_2O – желтый (мелкодисперсный) порошок.



Эти оксиды растворимы в кислотах:



Сульфат одновалентной меди неустойчив:

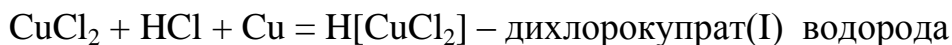
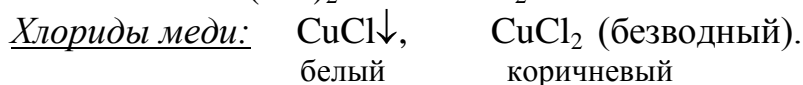
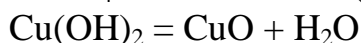
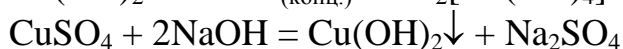
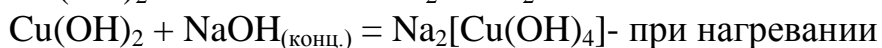
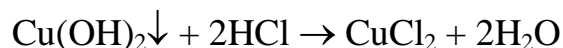


$\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – гидроксид диаминмеди (I) - бесцветный.

$\text{CuO} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – гидроксид тетраамминмеди (II) - фиолетовый.

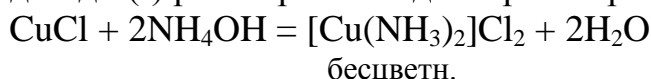
В присутствии кислорода воздуха из бесцветного превращается в фиолетовый.

Гидроксид меди(II) проявляет основной характер, но со слабовыраженной амфотерностью:



При разбавлении раствора дихлорокупрата водорода выпадает осадок хлорида меди (I)

Хлорид меди (I) растворим в водном растворе аммиака:



Йодиды меди: CuI получают осаждением из раствора CuSO_4 :



Серебро:

Характерная степень окисления: +1

Ag_2O – коричневый порошок.



Соли серебра не гидролизуются, значит, гидроксид серебра, существующий только в сильно разбавленном растворе, - достаточно сильное основание.

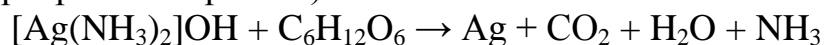
Галогениды серебра, кроме фторида, не растворимы в воде, причем растворимость падает от хлорида к иодиду. Хлорид и бромид серебра растворяются в аммиаке:



Йодид серебра растворим только в растворе тиосульфата натрия:

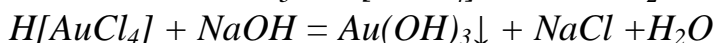


Ион Ag^+ легко восстанавливается до металлического серебра (реакция “серебряного зеркала”)

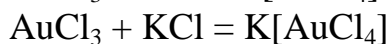


Золото:

Степень окисления: +3



Гидроксид Au^{3+} проявляет амфотерный характер, причем растворение в кислотах идет тоже с образованием анионных комплексов:



Соединения золота +3 – окислители.



Применение.

50% всей производимой меди используется для производства проводов.

Соединения меди используют для протравливания семян.

Серебро применяют в электротехнике.

Золото – для ЭВМ, в электротехнике.

Биологическая роль и токсическое действие.

Медь входит в состав белков и некоторых ферментов и концентрируется в печени. При недостатке меди развивается анемия, нарушается развитие головного мозга. Избыток меди может повлечь перерождение печени. Соединения меди весьма токсичны для всех представителей флоры и фауны. При хронической интоксикации медью и ее солями возможны функциональные расстройства нервной системы, нарушение функции печени и почек.

Лабораторная работа

20.1. Цель работы: изучить химические свойства меди и её соединений.

20.2. Объекты и средства исследования: медные стружки, медная проволока, цинк (гранулированный), железо восстановленное, оксид меди (II), пентагидрат сульфата меди (II); растворы: азотная кислота (конц., $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ и 2 н.), серная кислота (конц., $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ и 2 н.), хлороводородная кислота (конц., $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ и 2 н.), гидроксид натрия (40 % и 2 н.), аммиак водный (25 % и 2 н.), сульфат меди (0,5 н.), иодид калия (0,1 н.), нитрат ртути (II) (2 н.), карбонат натрия, формальдегид, 37% раствор; химические пробирки, пипетки, индикаторная бумага.

20.3. Свойства меди. (Работу проводить в вытяжном шкафу).

20.3.1. Взаимодействие меди с кислотами. К небольшому количеству медных стружек прилить в отдельных пробирках разбавленные и концентрированные растворы кислот хлороводородной, серной и азотной.

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.

20.3.2. 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.

20.4. Соединения меди (II).

20.4.1. Получение оксида меди (II). К небольшому количеству горячего 5 % раствора гидроксида натрия прилить горячий раствор сульфата меди до полноты осаждения оксида меди (II). Реакционную смесь при помешивании нагреть в течение 10-15 минут. Что наблюдается?

Испытать отношение оксида меди (II) к кислотам, а также гидроксиду натрия? Написать уравнения реакций.

20.4.2. Получение и свойства гидроксида меди (II).

а) К раствору сульфата меди (II) добавить 2 % раствор гидроксида натрия до полного осаждения гидроксида меди (II). Осадок промыть путем декантации холодной дистиллированной водой, разложить в несколько пробирок и испытать отношение его к раствору 1 н. хлороводородной кислоты, 30 % раствору гидроксида натрия и избытку 25 % раствора аммиака.

Одну пробу гидроксида меди (II) подвергнуть нагреванию. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций. Какими свойствами обладает гидроксид меди(II)? В виде какого иона находится медь в аммиачном растворе?

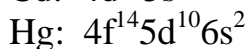
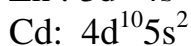
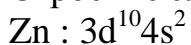
20.4.3. Окислительные свойства иона меди (II).

а) К 3-5 каплям раствора сульфата меди (II) добавить столько же раствора иодида калия. Наблюдать изменение цвета раствора и выпадение осадка. Чтобы определить цвет осадка, следует удалить выделившийся йод. Для этого внести в пробирку несколько капель тиосульфата натрия до полного исчезновения желтой окраски иода. Необходимо избегать избытка раствора тиосульфата натрия. Почему? Каков цвет полученного осадка?

б). В пробирку налить 1 мл формальдегида, добавить 1 мл раствора щелочи, а затем по каплям – раствор сульфата меди (II) до помутнения реакционной смеси. Содержимое пробирки осторожно подогреть и наблюдать образование красного осадка оксида меди (I). Написать уравнение реакции.

Занятие № 21. ПОДГРУППА ЦИНКА (Zn, Cd, Hg)

Строение электронных оболочек d-элементов IIВ группы:

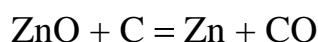
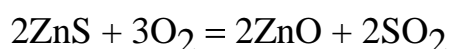


Для Zn и Cd характерна с.о. +2, Hg может быть +1 и +2.

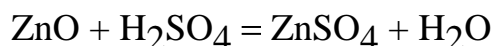
Содержание в земной коре

Ртуть иногда встречается в свободном состоянии. Основные минералы этих металлов: сфалерит (цинковая обманка) ZnS, гринокит CdS, киноварь HgS. Цинк и кадмий обычно содержатся в полиметаллических рудах.

Для получения цинка ZnS подвергают обжигу и ZnO восстанавливают углем:



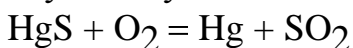
Бедные руды перерабатывают гидрометаллургическим методом: руду, содержащую ZnS, сначала обжигают и затем обрабатывают разбавленной H₂SO₄:



Полученный раствор ZnSO₄ подвергают электролизу.

Кадмий, сопутствующий цинку, извлекают из растворов, полученных при гидрометаллургическом производстве цинка.

Ртуть получают обжигом киновари:



Свойства

Цинк, кадмий, ртуть - серебристо-белые, мягкие металлы. Ртуть - единственный жидкий металл, летучий.

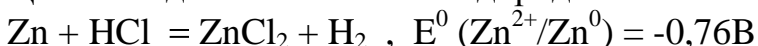
Ртуть растворяет многие металлы, образуя твердые или жидкие сплавы - амальгамы.

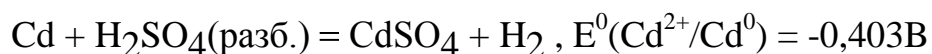
Цинк и кадмий устойчивы на воздухе, благодаря покрывающей их оксидной пленке.

Ртуть при комнатной температуре не взаимодействует с кислородом, при нагревании до 300⁰C образует оксид HgO, который при более сильном нагревании разлагается на Hg и O₂.

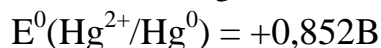
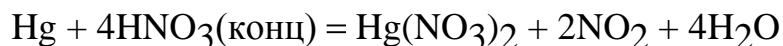
Цинк и кадмий и их соединения по свойствам сходны. Ртуть сильно отличается от них и по некоторым свойствам уникальна. Это единственный металл, образующий кластерный катион Hg₂²⁺, стойкий в водном растворе. Только для ртути известны амидные соединения со связью Hg - N, устойчивые в водной среде. Ртуть образует два ряда соединений – соединения Hg²⁺ и Hg¹⁺.

Цинк и кадмий вытесняют водород из кислот I рода:

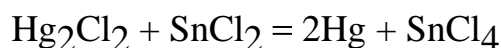
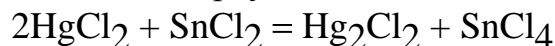




Ртуть растворяется только в кислотах – сильных окислителях, причем, если кислота в избытке – образуется соль Hg_2^{2+} , если – в недостатке – Hg^{2+} :



Соединения ртути легко восстанавливаются:

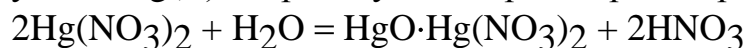


Некоторые соединения ртути Hg_2^{2+} – неустойчивы и при образовании сразу дают соединения Hg^{2+} и Hg^0 :



Гидроксид ртути (I) неустойчив и разлагается на оксид и воду, а оксид – на оксид ртути (II) и ртуть.

Оксид ртути (II) – основной, но основные свойства выражены слабо, поэтому соли $\text{Hg}(\text{II})$ гидролизуются в растворе с образованием оксосолей:

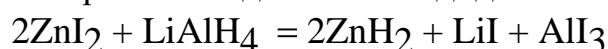


В соединениях ртути велика доля ковалентной связи. Так, HgCl_2 и Hg_2Cl_2 – возгоняются.

Водные растворы HgCl_2 – слабые электролиты, плохо проводят ток, а раствор $\text{Hg}(\text{CN})_2$ – неэлектролит.

Соединения.

1). С водородом Zn , Cd , Hg непосредственно не реагируют. Гидриды получают при взаимодействии иодидов с алюмогидридом лития:



ZnH_2 , CdH_2 , HgH_2 – твердые неустойчивые вещества.

2). Оксиды.

ZnO – белый

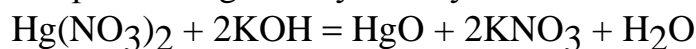
CdO – черный

HgO – красный

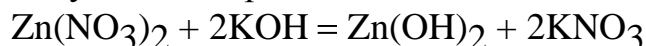
Образуются при взаимодействии металлов с кислородом при нагревании, а также при прокаливании соответствующих гидроксидов и некоторых солей кислородсодержащих кислот.

3). Гидроксиды.

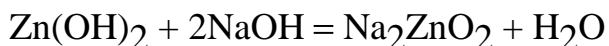
Гидроксид Hg_2^{2+} не существует:



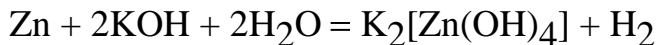
В аналогичных реакциях солей Zn и Cd с KOH получают соответствующие гидроксиды:



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ – типичное амфотерное соединение. В растворах дает со щелочами гидроксоцинкаты, в расплавах – цинкаты:

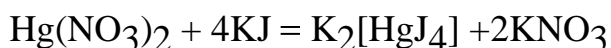


Цинк способен вытеснять водород из растворов щелочей:

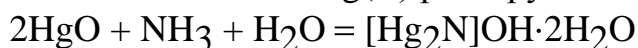


Амфотерные свойства $\text{Cd}(\text{OH})_2$ выражены слабо. Растворяется в концентрированных растворах щелочей.

4). Цинк, кадмий и ртуть склонны к образованию комплексных соединений.

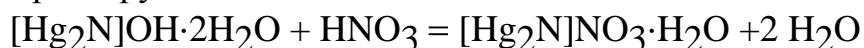


С аммиаком оксид $\text{Hg}(\text{II})$ реагирует иначе, чем $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

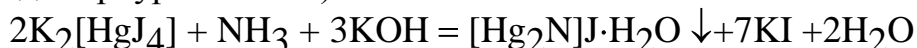


основание Милона

Ион $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ можно рассматривать как ион аммония $[\text{NH}_4]^+$, в котором четыре атома водорода заменены на 2 атома ртути. Основание Милона реагирует с кислотами:

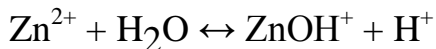


Соли основания Милона образуются и при взаимодействии аммиака с другими растворимыми соединениями Hg^{2+} . Например, качественная реакция на ион аммония с реактивом Несслера (щелочной раствор тетраиодомеркурата калия):



5). Галогениды цинка, кадмия и ртути получают прямым синтезом или по реакции оксидов с HNaI . Галогениды цинка, кроме ZnF_2 , очень хорошо растворимы в воде: растворимость ZnBr_2 - 478г в 100г воды!

Растворы галогенидов имеют кислую реакцию, вследствие гидролиза:

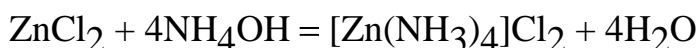


HgCl_2 – сулема - хорошо растворима в воде, Hg_2Cl_2 – каломель – практически нерастворима.

Сулема и каломель легко возгоняются. Галогениды ртути хорошо растворимы в органических растворителях, что говорит о значительном вкладе ковалентной связи.

В газовой фазе молекулы ЭГ_2 линейны вследствие sp-гибридизации валентных орбиталей цинка, кадмия и ртути.

При действии аммиака на галогениды цинка и кадмия образуются аммиакаты:



Иначе протекает реакция с HgCl_2 :

$\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}} [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 \downarrow$ - выпадает осадок – плавкий белый преципитат

В отсутствие хлорида аммония образуется амидное соединение – неплавкий белый преципитат:



6) Сульфиды: ZnS , CdS , HgS – получают прямым синтезом или при действии сероводорода на растворы соответствующих солей.

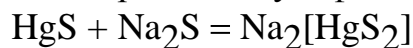
ZnS – белый, растворяется в разбавленных кислотах

CdS – желтый или оранжевый, растворяется в концентрированных кислотах

HgS – черный из раствора, красный при нагревании, растворяется только в кислотах – сильных окислителях.



Растворяется в сульфидах щелочных металлов:



"Фараоновы змеи": $2\text{Hg}(\text{SCN})_2 = 2\text{HgS} + \text{C}_3\text{N}_4 + \text{CS}_2$ – при поджигании осадка $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ – CS_2 горит и вызывает разложение следующих порций соли, получают черный HgS и желтый C_3N_4 , которые выделяются в виде объемистой рыхлой массы причудливой формы.

Применение.

Цинк входит в ряд важнейших сплавов (латунь, нейзильбер), ZnS – люминофор, Zn – анод в химических источниках тока. Кадмий – в кадмиево-никелевых аккумуляторах, кадмиевые сплавы – в подшипниках, кадмий добавляют в медные провода для увеличения прочности. CdS и CdSe – пигменты в красках.

Соединения ртути применяются в медицине, ртуть – в полярографии – ртутный капающий электрод, амальгамная металлургия.

Биологическая роль и токсическое действие.

Цинк относят к числу микроэлементов, важных для организмов растительного и животного происхождения. Цинк входит в состав фермента крови – карбоангидразы, ответственного за вывод углекислого газа, входит в состав гормона инсулина, является катализатором многих реакций, благодаря которым в организме поддерживается необходимый кислотный уровень. При дефиците цинка возможны диабет, кожные заболевания. Вместе с тем избыток цинка вреден. Цинк и его соединения обладают заметной токсичностью. Токсичность цинка объясняется его каталитической активностью. Цинк в заметных концентрациях мутаген и онкоген.

Кадмий не имеет специфического биологического значения. Его соединения очень ядовиты. Пары металла смертельно ядовиты. Соединения кадмия действуют на органы дыхания и желудочно-кишечный тракт. При

работе с кадмием необходимо использовать респиратор, защитные очки, перчатки, глухой халат.

Биологическая роль ртути не установлена. Пары ртути и ее соединения весьма ядовиты. Жидкая ртуть опасна, прежде всего, своей летучестью. ПДК $0,01 \text{ мг/м}^3$. В организме человека ртуть соединяется с SH-группами белков, находящихся в почках, и нарушает нормальную деятельность почек, задерживается в клетках мозга и слизистой оболочке рта. При хронических отравлениях страдает центральная нервная система. При работе с ртутью необходимо соблюдать меры предосторожности: работать в глухом халате без карманов, в резиновых перчатках, в вытяжном шкафу.

Лабораторная работа

21.1. Цель работы: Изучить свойства цинка, кадмия, ртути и их соединений.

21.2. Объекты и средства исследования: цинк (гранулированный, стружки), цинковая пыль, железо восстановленное, медь (фольга), оксид ртути (II), нитрат ртути (II), сульфат ртути (II), нитрат ртути (I) сульфат кадмия; растворы: азотная кислота (2 н., 1:1 и $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$), серная кислота (2 н. и $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), хлороводородная кислота (2 н., 1:1 и $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$), 2 н. растворы уксусной кислоты, гидроксида натрия, гидроксида аммония, нитрата ртути (II) (0,2 н. и 2 %), нитрата ртути (I) (0,2 н. и 5%), 0,1 н. растворы иодида калия, сульфата кадмия, сульфата цинка, хлорида цинка; химические пробирки, пипетки, индикаторная бумага.

При работе с ртутью и ее соединениями необходимо придерживаться следующих правил:

- *все работы с ртутью и ртутными соединениями проводить в вытяжном шкафу!*
- *все остатки ртути и растворов, содержащих соединения ртути, выливать в склянки, сдавать лаборанту.*
- *после работы с ртутью необходимо тщательно вымыть руки с мылом, капли случайно разлитой ртути необходимо тотчас же собрать пылесосом или чистой поверхностью цинковой жести, или щеткой, ворсинки которой сделаны из тонкой медной проволоки. Собранную ртуть перенести в специальную посуду для загрязненной ртути, установленную на подносе, и залить водой.*
- *ни в коем случае ртуть или ее соли не выливать и не выбрасывать в раковины!*

21.3. Получение кадмия и ртути.

21.3.1. В одну коническую пробирку положить маленький кусочек металлического цинка, в другую – кусочек медной фольги. В первую

пробирку внести 10 капель раствора сульфата кадмия, во вторую (с медью) – 10 капель нитрата ртути. Что наблюдается? Дать объяснение с помощью ряда стандартных электродных потенциалов.

21.4. Взаимодействие цинка с кислотами и щелочами. Работу проводить в вытяжном шкафу!

21.4.1. В шесть пробирок поместить по кусочку гранулированного цинка и подействовать в отдельности разбавленными и концентрированными растворами кислот хлороводородной, серной и азотной. Наблюдать происходящие явления. Нагреть те пробирки, в которых на холоде не началась реакция. После растворения цинка в разбавленной азотной кислоте доказать присутствие ионов аммония в полученном растворе. Написать уравнения реакций. Составить схему перехода электронов. Подобрать коэффициенты.

21.4.2. 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.

21.5. Свойства соединений цинка, кадмия и ртути.

21.5.1. Гидроксиды цинка и кадмия. К растворам солей цинка и кадмия прилить небольшое количество 1 н. раствора гидроксида натрия, разделить полученные осадки на две части и испытать их отношение к растворам кислот и щелочей. Что наблюдается? Какие свойства гидроксидов цинка и кадмия характеризуют данные реакции? Написать уравнения реакций.

21.6. Комплексные соединения цинка, кадмия, ртути.

21.6.1. В одну коническую пробирку налить 3-5 капель раствора соли цинка, в другую – раствора соли кадмия. Затем отдельно в каждую пробирку добавлять по каплям раствор аммиака до растворения первоначально образовавшегося осадка. Написать уравнения реакций с учетом, что координационное число цинка и кадмия в полученных соединениях равно четырем.

21.6.2. В коническую пробирку налить 3-5 капель раствора нитрата ртути (II), добавлять по каплям в него раствор соли иодида калия до образования осадка. Отметить цвет осадка. Затем продолжать наливать по каплям иодид калия до полного растворения осадка. Написать уравнения реакций. Координационное число ртути в комплексном соединении также равно четырем.

21.7. Гидролиз солей цинка, кадмия и ртути.

21.7.1. Испытать раствором нейтрального лакмуса или с помощью универсальной индикаторной бумаги реакцию среды растворов сульфата цинка и хлорида цинка. Написать уравнения реакций гидролиза в ионной форме.

21.7.2. Испытать раствором нейтрального лакмуса или по универсальному индикатору реакцию среды раствора сульфата кадмия.

Объяснить наблюдаемое явление. Написать уравнение реакции гидролиза в ионной форме.

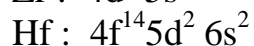
21.7.3. Несколько кристаллов сульфата или нитрата ртути (II) растворить в 3-5 каплях дистиллированной воды. Наблюдать выпадение осадка основной соли. Определить реакцию раствора по универсальному индикатору. Написать уравнение реакции гидролиза.

21.7.4. К раствору сульфата кадмия прилить раствор карбоната натрия. Наблюдать образование осадка. Продуктом какой степени гидролиза является образовавшееся вещество? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций гидролиза карбоната кадмия по ступеням.

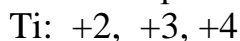
21.7.5. В горячий раствор хлорида цинка опустить кусочек цинка, предварительно очистив его поверхность наждачной бумагой. Наблюдать выделение водорода. Объяснить механизм происходящих процессов. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

Занятие № 22. МЕТАЛЛЫ IVB и VB ГРУПП

Титан, цирконий, гафний



Наиболее характерные степени окисления:



Для циркония и гафния в степени окисления +2 соединения очень неустойчивы, легко окисляются кислородом воздуха.

В пределах группы стабильность соединений +2, +3 падает, а +4 – возрастает, в отличие от элементов главной подгруппы.

Содержание в земной коре

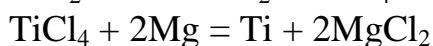
Титан достаточно распространен в природе: 0,57%. Встречается в виде минерала рутила (TiO_2), также в виде ильменита (FeTiO_3).

Содержание циркония в земной коре – $1,7 \cdot 10^{-2}\%$, встречается в виде минерала бадделита (ZrO_2), а также циркона (ZrSiO_4).

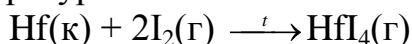
Содержание гафния – $3,2 \cdot 10^{-4}\%$. Самостоятельных минералов не образует, сопутствует цирконю.

Получение металлов

Титан получают восстановлением хлорида титана (IV) активными металлами:



Разделение соединений циркония и гафния представляет сложную задачу, вследствие сходства их химических свойств, обусловленного близкими значениями радиусов атомов и ионов из-за лантаноидного сжатия. Для отделения циркония от гафния разработали оригинальный метод, основанный на разложении иодида гафния при высокой температуре.



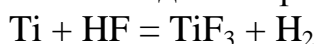
Из более холодной части камеры иодид гафния возгоняется, а на более нагретой части (вольфрамовая проволока) – разлагается. Гафний остается на проволоке, а иод возвращается и соединяется с новой порцией гафния.

Свойства простых веществ.

Титан, цирконий, гафний – серебристо-белые, блестящие, ковкие металлы, но при небольших примесях неметаллов становятся хрупкими.

На холоду эти металлы малоактивны, так как их поверхность покрыта оксидной пленкой, защищающей от коррозии эти металлы (ЭO_2).

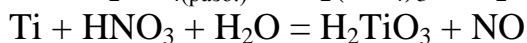
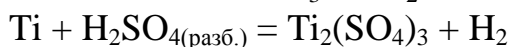
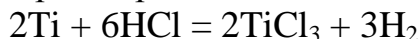
Очень медленно реагируют с фторводородной кислотой:



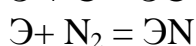
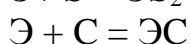
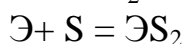
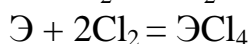
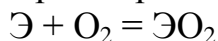
Хорошо растворяются в смеси фтороводородной и азотной кислот:



При нагревании:

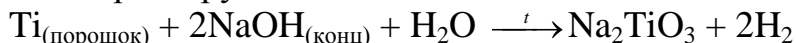


При нагревании эти металлы становятся более активными:

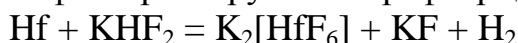


Бинарные соединения этих металлов – это соединения нестехиометрического состава, представляют собой твердые растворы.

Титан реагирует со щелочами с выделением водорода:

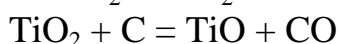
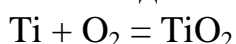


Гафний реагирует с тетрафторидом калия:



Соединения:

1. Оксиды.



желт.

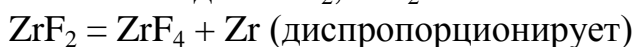
TiO – неустойчивое вещество, легко окисляется, обладает основным характером.



TiO₂ – амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств.

В ряду - TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 – усиливаются основные свойства

2. Галогениды : TiF_2 , ZrF_2



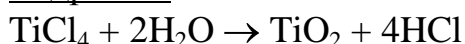
Наиболее устойчивые соединения - в степени окисления +4.

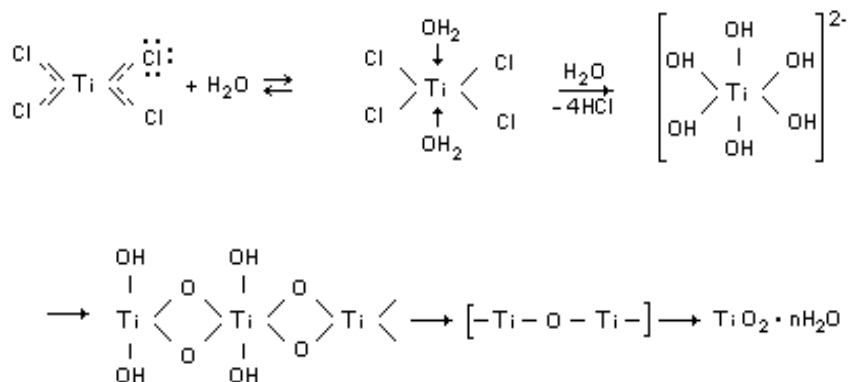
TiCl_4 – жидкость, не проводит электрический ток (связь между Ti и Cl- ковалентная)

Повышение степени окисления приводит к уменьшению степени ионности связи в бинарных соединениях. Так, дигалогениды (TiCl_2) – сходны с солями, TiCl_3 имеет менее ионный характер, подвергаются гидролизу, а тетрагалогениды близки к ковалентным соединениям.

Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} не могут существовать свободно в растворе, хорошо гидролизуются.

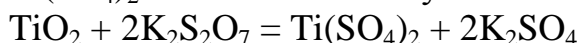
Гидролиз:



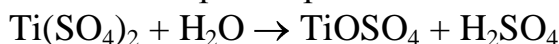


В растворе существуют: ZrOCl_2 , HfOCl_2

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ – может быть получен в безводной среде:

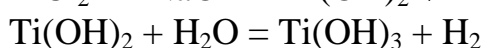
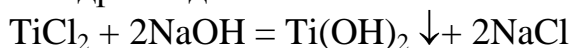


А в водном растворе:



Гидроксиды:

Соединения титана в степени окисления +2 – неустойчивы, в том числе и гидроксид:

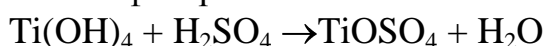


$\text{Ti}(\text{OH})_3$ (черн.) – основной характер.

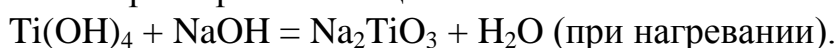
Гидроксиды в степени окисления +4 представляют собой гидратированные оксиды -

$\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - (белые студенистые осадки).

$\text{Ti}(\text{OH})_4$ – титановая кислота существует в виде α -и β -формы, проявляет амфотерные свойства.

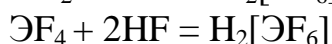
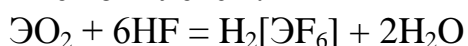


Может реагировать со щелочами:

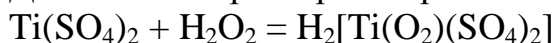


В результате процесса оксоляции α - форма переходит в β - форму, этому способствует нагревание, отстаивание осадка, β - форма малоактивна, реагирует со щелочами при нагревании.

Титан, цирконий, гафний в степени окисления +4 образуют анионные комплексы:



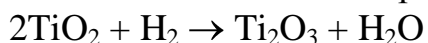
Для титана характерно образование пероксидных соединений:

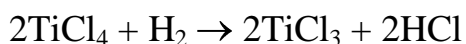


$(-\text{O}-\text{O}-)^{2-}$ - выполняет роль лиганда.

Пероксидные соединения имеют оранжево-желтую окраску, эта реакция является качественной реакцией на соединения титана.

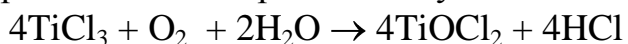
Степень окисления +3 проявляет только титан:



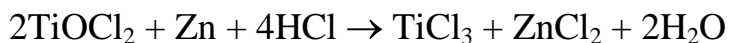


Соли титана(III) в растворе достаточно устойчивы.

В растворе титан(III) существует в виде аква-комплекса фиолетового цвета: $[\text{Ti}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Постепенно фиолетовая окраска исчезает из-за реакции с кислородом воздуха:



Соединения Ti(III) можно получить восстановлением соединений Ti(IV):



Галогениды титана (III) диспропорционируют на титан и хлорид титана(IV):



Применение

Титан очень ценный конструкционный материал, коррозионно-устойчивый элемент, из него изготавливают космическое оборудование, корпуса морских судов, протезы.

Соединения титана – TiO_2 (белый) – хороший катализатор в органическом синтезе, катализатор полимеризации, в быту – титановые белила.

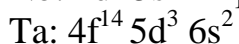
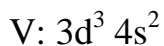
Оксид циркония с примесью оксида гафния - $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ – фианит (искусственный драгоценный камень)

Цирконий и гафний используются в ядерной промышленности. Гафний поглощает нейтроны, цирконий пропускает их, так как обладает малым сечением захвата нейтронов. Гафний используется для создания защитных кожухов в ядерных реакторах.

Биологическая роль и токсичность.

Титан относится к микробиогенным элементам. Нетоксичен. Биологическая роль циркония не выявлена. Гафний не обнаружен в живых организмах, так как относится к рассеянным элементам

Ванадий, ниобий, тантал



В подгруппе ванадия по мере увеличения атомного номера уплотняются электронные оболочки. Вследствие лантаноидного сжатия атомные и ионные радиусы ниобия и тантала практически одинаковы, поэтому ниобий и тантал по свойствам ближе друг к другу, чем к ванадию.

Ванадий в соединениях имеет с.о. +2, +3, +4 и +5. Для ниобия и тантала наиболее устойчива высшая с.о. +5.

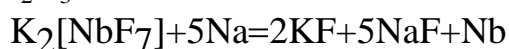
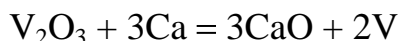
Содержание в земной коре

Ванадий в земной коре более распространен, чем медь, цинк и свинец, но его соединения редко встречаются в виде крупных месторождений.

Ванадий относится к рассеянным элементам. Встречается в железных рудах, в высокосернистых нефтях. Минералы – патронит (VS_2), ванадит – $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. Ниобий и тантал почти всегда встречаются вместе в виде ниобатов и танталатов: $\text{M}(\text{TaO}_3)_2$ – танталат, $\text{M}(\text{NbO}_3)_2$ – колумбит, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$.

Получение.

Для получения ванадия, ниобия и тантала их природные соединения переводят либо в оксиды, либо в простые или комплексные галогениды, которые восстанавливают металлотермическим методом:



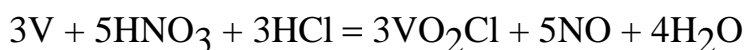
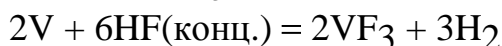
Особо чистые металлы получают термическим разложением иодидов.

Свойства простых веществ

Ванадий, ниобий, тантал – серые, тугоплавкие металлы с объемноцентрированной кубической решеткой. Их физико-химические свойства зависят от их чистоты. Чистые металлы – ковкие, а примеси кислорода, азота, водорода, углерода сильно ухудшают пластичность и повышают твердость.

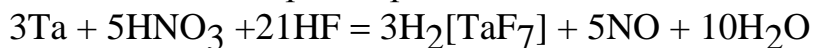
Т. пл.	V	Nb	Ta
	1900 ⁰ C	2500 ⁰ C	2996 ⁰ C

Отличаются высокой химической стойкостью при обычных условиях. Ванадий на холоду растворяется лишь в “царской водке” и HF , а при нагревании в HNO_3 и H_2SO_4 конц.

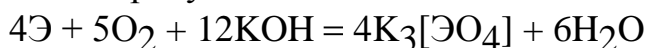


диоксованадил сульфат

Ниобий и тантал растворяются в смеси HF и HNO_3 :



Ванадий, ниобий и тантал взаимодействуют при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей:



При нагревании металлы окисляются кислородом до $\text{Э}_2\text{O}_5$, фтором – до ЭF_5 . При высокой температуре реагируют также с хлором, азотом, углеродом.

Соединения элементов подгруппы ванадия

Порошкообразные металлы абсорбируют значительные количества водорода, кислорода, азота, образуя твердые растворы внедрения. При этом неметаллы переходят в атомарное состояние и их электроны участвуют в построении d-зоны металлического кристалла. При нагревании растворимость неметаллов возрастает, вместе с тем меняется характер химической связи.

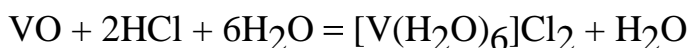
Гидриды ванадия и его аналогов – хрупкие металлоподобные порошки серого или черного цвета, имеют переменный состав. Химически устойчивы, не взаимодействуют с водой и кислотами. Высокой коррозионной стойкостью обладают также нитриды, карбиды, бориды.

Ванадий, ниобий, тантал с подобными себе металлами образуют твердые растворы (хром, титан, железо). По мере увеличения различий в электронном строении образуются не твердые растворы, а интерметаллиды – Co_3V , Al_2V , Ni_3V .

Интерметаллические соединения ванадия, ниобия и тантала придают сплавам прочность, вязкость, износоустойчивость.

Соединения V(II)

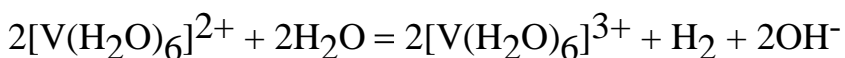
Степень окисления +2 из подгруппы ванадия проявляет только ванадий. Оксид $\text{VO}_{0,9-1,2}$ имеет кристаллическую решетку типа NaCl. Получают восстановлением V_2O_5 водородом. С водой не реагирует. Проявляет основные свойства:



Ион $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - фиолетового цвета.

Соединения V(II) – сильные восстановители. Фиолетовые растворы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ легко окисляются и становятся зелеными – $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

В отсутствие окислителей окисляются даже водой:



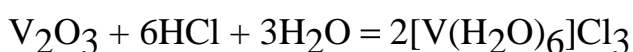
Соединения V(III)

Соединения V(III) аналогичны соединениям алюминия по структуре.

V_2O_3 – черный.

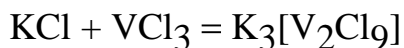
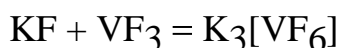
$\text{V}(\text{OH})_3$ – зеленый гидроксид переменного состава $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Оксид и гидроксид амфотерны с преобладанием основных свойств.

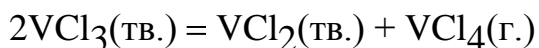


Аквакомплексы V(III) – зеленые.

Галогениды – кристаллические вещества. С галогенидами щелочных металлов образуют галогенованадаты:



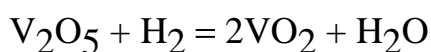
Соединения V(III) – сильные восстановители, окисляются в растворах кислородом воздуха до V(IV). Тригалогениды диспропорционируют:



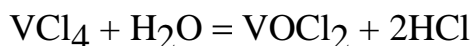
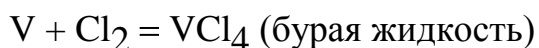
Соединения V(IV)

Это наиболее устойчивая степень окисления для ванадия.

Соединения V(III) окисляются кислородом воздуха до V(IV), а соединения V(V) восстанавливаются до V(IV).

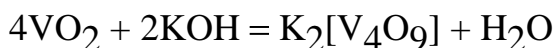


синий



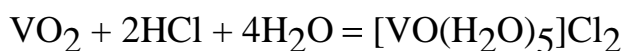
оксогалогенид

Соединения V(IV) проявляют кислотные свойства. VO_2 в воде не растворим, но реагирует со щелочами:



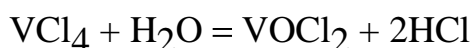
оксованадат(IV)

и с кислотами:



оксованадил – св-синий

Тетрахлориды ванадия легко гидролизуются:



Оксованадил-группа VO^{2+} - устойчивая.

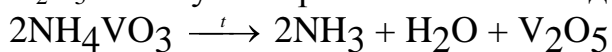
Соединения V(V), Nb(V), Ta(V)

В ряду V(V) – Nb(V) – Ta(V) устойчивость соединений растет. Для ванадия известны V_2O_5 и VF_5 , для Nb и Ta – $\text{E}(\text{HAl}_5)$, характерны оксогалогениды типа EOCl_3 .

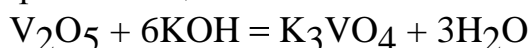
Соединения типично кислотные.

Оксиды: V_2O_5 – красный, Nb_2O_5 – белый, Ta_2O_5 – белый – тугоплавкие кристаллические вещества.

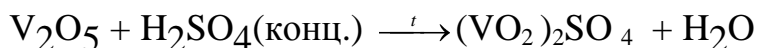
V_2O_5 – получают разложением ванадата аммония:



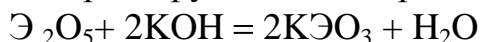
Плохо растворим в воде, раствор имеет кислую реакцию. Растворяется в щелочах:



И в кислотах:

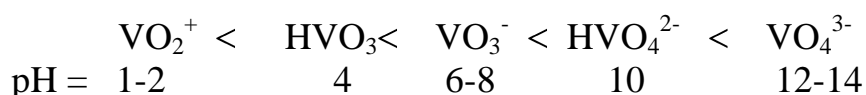


Nb_2O_5 и Ta_2O_5 – малоактивны, в воде и кислотах не растворимы. Со щелочами реагируют только при сплавлении:



Оксованадаты, оксониибаты и оксотанталаты (V) – кристаллические вещества сложного состава и строения. Простейшие соединения типа NaЭO_3 или $\text{K}_3\text{ЭO}_4$ – только со щелочными металлами.

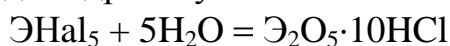
Мета-соли MVO_3 существуют в полимерной форме. Состав водных растворов ванадатов зависит от их концентрации и от pH среды. С увеличением содержания ванадия в растворе растет тенденция к образованию поливанадатов ($\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_7$ – пированадат, $\text{K}_3\text{V}_3\text{O}_9$ – триметаванадат и т.д.). Не зависимо от концентрации ванадия в сильнощелочных средах существует орто-ванадат (VO_4^{3-}), а в сильноокислых средах – катион диоксованадия (V) – VO_2^+ .



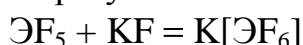
Или можно сказать, что равновесие сдвигается вправо в кислой среде:



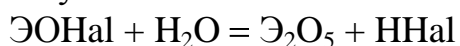
Пентагалогениды ванадия, ниобия и тантала – кислотные соединения – в воде гидролизуются:



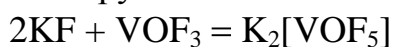
Образуют анионные комплексы:



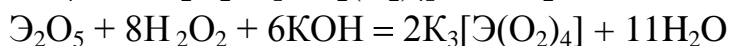
Оксогалогениды ЭOHal –обычно твердые вещества, летучи, в воде гидролизуются:



Реагируют с основными галогенидами:



V(V) и его аналоги образуют пероксокомплексы: $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ – зеленый, $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ – фиолетовый, которые образуются при действии пероксида водорода на соединения Э(V) в щелочной среде:



В твердом состоянии пероксованадаты устойчивы, в кислотах разлагаются.

Соединения V(V) в кислой среде проявляют окислительные свойства:



Применение

1. Ванадий, ниобий, тантал – легирующие добавки к сталям. Ванадий придает стали ковкость и высокое сопротивление удару.
2. Ниобий и тантал, благодаря высокой $t_{пл.}$, коррозионной стойкости и механической прочности используются для производства быстрорежущих сталей.
3. Тантал используется в химической промышленности как заменитель золота и платины для изготовления деталей, стойких к действию кислот. Хирургические нити из тантала.
4. Сплавы Nb и Ta используются в ракетной технике. $t_{пл} = 2500^{\circ}\text{C}$.
5. Соединения ванадия – катализаторы.

Биологическая роль и токсичность

Ванадий отнесен в последнее время к элементам жизни. Биологическая роль ниобия не выявлена. Тантал не обнаружен в живых организмах

Лабораторная работа

22.1. Цель работы: изучить свойства титана, ванадия и их соединений.

22.2. Объекты и средства исследования: металлические титан, цинк, медь; фторид натрия, хлорид титана (IV), оксид титана (IV), титанилсульфат, хлорид аммония, хлорид натрия, ванадат аммония и натрия, оксид ванадия (V), карбонат натрия, соль Мора; растворы: хлороводородная кислота (37 %, 10 %, 2 н. и разб. 1:1), серная кислота (96 %, 10 % и 2 и 4 н.), азотная кислота (10 %), уксусная кислота (1 М), гидроксид натрия (10 %), гидроксид калия (40 %), пероксид водорода (3 %), нитрат серебра (0,1 М), хлорид аммония (насыщ.), перманганат калия (0,5 М); химические пробирки, плоскодонная колба на 50 мл, фарфоровые чашки, фарфоровый тигель с крышкой.

22.3. Свойства титана.

22.3.1. Взаимодействие титана с кислотами. На порошок титана подействовать разбавленной серной (или соляной кислотой). Отметить отсутствие взаимодействия. Нагреть пробирку с раствором. Объяснить появление окраски. Написать уравнения реакций.

22.3.2. Депассивация титана в присутствии фторид-ионов. На порошок титана подействовать разбавленной уксусной кислотой. Обратить внимание на отсутствие взаимодействия. Добавить в пробирку немного фторида натрия. Объяснить наблюдаемые явления.

22.4. Соединения титана (IV).

22.4.1. Титановая кислота. К 10 мл солянокислого раствора тетрахлорида титана приливать при постоянном перемешивании 10 % раствор аммиака до полноты осаждения титановой кислоты. Дать осадку

отстояться, слить с него раствор и промыть несколько раз водой методом декантации.

Испытать отношение титановой кислоты к 10 % растворам кислот и щелочей. Небольшое количество титановой кислоты взболтать в пробирке с водой и прокипятить. Слить воду и снова испытать отношение титановой кислоты к кислотам и щелочам. Как и почему изменилась реакционная способность титановой кислоты?

Какие гидраты называются α - и β -титановыми кислотами, как они получаются и какими обладают свойствами? Как, исходя из оксида титана (IV), получить титанат калия и титанилсульфат?

Сопоставить свойства гидроксидов титана (IV), циркония (IV) и гафния (IV).

22.4.2. Пероксидные соединения титана. К раствору тетрахлорида титана в хлороводородной кислоте прибавить несколько капель 3 % раствора пероксида водорода. Что наблюдается? Каков состав пероксидных соединений титана?

22.5. Соединения титана (III) и их свойства.

22.5.1. Получение раствора сульфата титана (III). Налить в пробирку 3 мл подкисленного раствора титанилсульфата, прилить 1-2 мл 10 % раствора серной кислоты и положить 1-2 кусочка цинка. Как меняется окраска раствора? Написать уравнение реакции.

22.5.2. Изучение свойств соединений титана (III). В 2 пробирки налить до 1 мл раствора сульфата титана (III), полученного в предыдущем опыте. Одну пробирку оставить на воздухе. Что наблюдается? В другую пробирку добавить несколько капель раствора перманганата калия. Что происходит? Написать уравнения реакций.

Оставшийся раствор сульфата титана (III) слить с цинка в третью пробирку и быстро прилить к нему 10 % раствор гидроксида натрия. Испытать отношение гидроксида титана (III) к кислороду воздуха, а также к 10 % растворам кислоты и щелочи. Написать уравнения реакций. Какими свойствами обладают соединения титана (III)?

22.6. Соединения ванадия.

22.6.1. Получение и свойства оксида ванадия (V).

Положить на крышку тигля 0,1-0,2 г ванадата аммония. Нагреть крышку через асбестовую сетку пламенем горелки. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Положить в ряд пробирок небольшое количество оксида ванадия. Испытать действие на него воды, 10 % растворов хлороводородной, серной и азотной кислот, а также концентрированной хлороводородной кислоты и щелочи на холоду и при нагревании. Написать уравнения реакций.

22.6.2. Соли ванадиевой кислоты.

Налить в две пробирки по 3-4 мл насыщенного раствора ванадата натрия и прилить в одну из них раствор нитрата серебра, в другую – насыщенный раствор хлорида аммония. Написать уравнения реакций.

К раствору ванадата натрия прилить по каплям при перемешивании 1н. раствор серной кислоты. Чем обусловлено изменение окраски раствора? Написать уравнения реакций, протекающих в водном растворе ванадатов при понижении или повышении значения рН в ионной форме.

22.6.3. Пероксидные соединения ванадия.

К 2-3 мл раствора ванадата натрия, подкисленного разбавленным раствором серной кислоты, прибавить несколько капель 3 % раствора пероксида водорода. Что при этом наблюдается? Написать уравнение реакции.

22.6.4. Соединения ванадия низших степеней окисления.

В колбочку емкостью 50 мл налить 10 мл раствора ванадата натрия, подкислить 10 % раствором серной кислоты, положить 3-4 кусочка гранулированного цинка. Как изменяется окраска раствора? Написать уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Занятие № 23. МЕТАЛЛЫ VIB ГРУППЫ

Cr $3d^5 4s^1$ (провал электрона)

Mo $4d^5 5s^1$ (провал электрона)

W $4f^{14} 5d^4 6s^2$

Уплотняются электронные оболочки, особенно при переходе от Mo к W, последний вследствие лантаноидного сжатия имеет атомный и ионный радиусы, близкие к таковым у молибдена. Молибден и вольфрам по свойствам ближе друг к другу, чем к хрому.

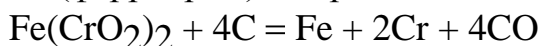
Характерные степени окисления для Cr +2, +3, +6, а для Mo, W +6.

Как и для других d-элементов, для хрома при низких степенях окисления характерны катионные комплексы, а при высоких – анионные. Например, Cr(II) образует только катионные комплексы, Cr(III) – как катионные, так и анионные, тогда как Cr(VI), Mo(VI) и W(VI) – только анионные комплексы.

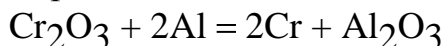
В природе хром и вольфрам образуют соединения с кислородом, а молибден – с серой.

$Fe(CrO_2)_2$ – хромистый железняк, MoS_2 – молибденит, $CaWO_4$ – шеелит, $(Fe, Mn)WO_4$ – вольфрамит.

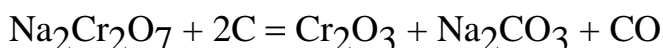
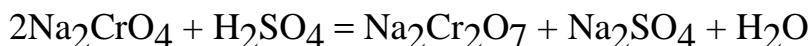
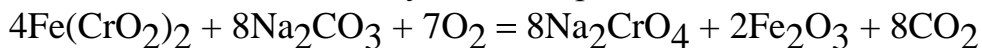
Получение. Для металлургии хром обычно получают в виде сплава с железом (феррохром) из хромистого железняка.



Относительно чистый хром получают из Cr_2O_3 методом алюмотермии:

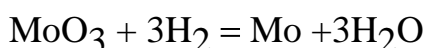
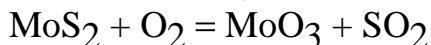


Необходимый Cr_2O_3 получают из хромита:

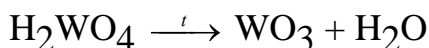
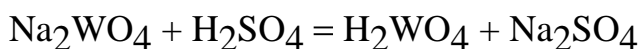
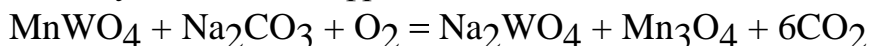


Электролитически чистый хром получают электролизом раствора сульфата хрома.

Молибден получают восстановлением MoO_3 водородом.



Вольфрам восстанавливают водородом из оксида вольфрама, который получают из вольфрамовой кислоты:



Простые вещества

Хром, молибден, вольфрам – серовато-белые блестящие металлы. Кристаллическая решетка – объемно-центрированная, кубическая.

В ряду Cr, Mo, W наблюдается повышение температур плавления.

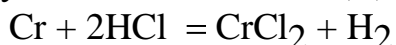
	Cr	Mo	W
$t_{пл}$	1890 ⁰	2620 ⁰	3380 ⁰

Вольфрам является самым тугоплавким металлом.

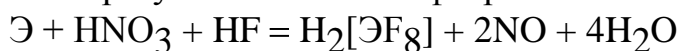
На свойства металлов влияют примеси. Так, технический хром с трудом поддается прокату, тогда как чистый металл – пластичен.

В ряду Cr – Mo – W с ростом атомного номера химическая активность заметно понижается.

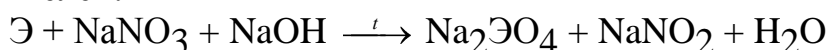
Хром взаимодействует с HCl и разбавленной H₂SO₄, при этом образуются соединения Cr(II):



Молибден и вольфрам растворяются в горячей смеси HNO₃ и HF, при этом образуются анионные фторокомплексы:



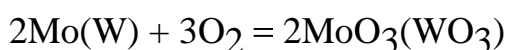
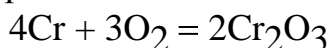
За счет образования анионных оксокомплексов хром, молибден и вольфрам при сплавлении взаимодействуют со щелочами в присутствии окислителей:



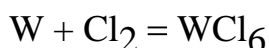
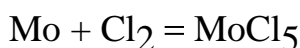
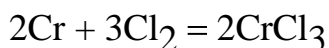
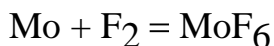
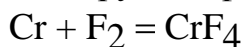
В концентрированных HNO₃ и H₂SO₄ хром пассивируется, покрываясь плотной оксидной пленкой.



При нагревании в мелкораздробленном состоянии Cr, Mo и W довольно легко окисляются многими неметаллами, например, сгорают в кислороде:



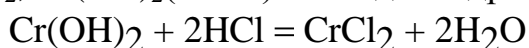
Реагируют с фтором и с хлором:



Соединения.

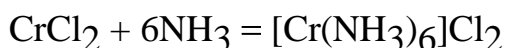
1). Cr(II)

Соединения Cr²⁺ – сильные восстановители. Известны CrO (черн.), CrHal₂, Cr(OH)₂(желт.). Оксид и гидроксид проявляют основные свойства.

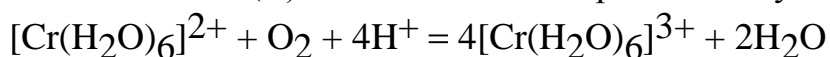


[Cr(H₂O)₆]²⁺ – аквакомплексы – синего цвета.

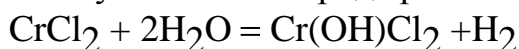
Дигалогениды образуют аммиакаты.



Соединения Cr(II) окисляются кислородом воздуха:



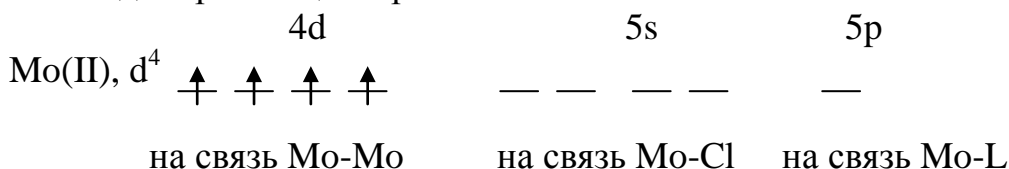
В отсутствие кислорода разлагают даже воду:



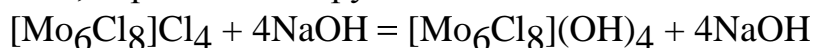
Получают соединения Cr(II) восстановлением Cr(III) в растворе водородом в момент выделения.

Кластерные соединения.

Для d-элементов характерны соединения, в которых содержатся группировки из двух и более непосредственно связанных друг с другом атомов d-элементов. Такие группировки называются *кластерами*. Например, шестиядерный кластер, который образует дихлорид молибдена (MoCl_2 – желтого цвета) – ему отвечает формула $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$. Каждый из атомов молибдена представляет четыре электрона на образование ковалентных связей Mo-Mo с четырьмя соседними атомами Mo. Четыре свободные орбитали от каждого атома молибдена используются на образование донорно-акцепторных связей Mo-Cl:



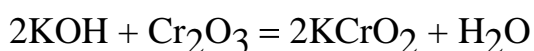
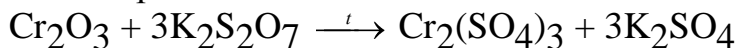
Кластерная группировка $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ устойчива и может, не изменяясь, переходить в другие соединения:



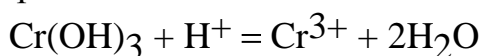
Аналогично построены MoBr_2 , WCl_2 , WBr_2 . Существуют двухъядерные кластеры, например, $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$. Таким образом построены MoO_2 , WO_2 .

2) Cr(III)

У хрома с.о. +3 является наиболее устойчивой. Оксид Cr(III) – Cr_2O_3 – темно-зеленый порошок, тугоплавкий, химически инертный. Не растворяется в воде, кислотах и щелочах. Его амфотерная природа проявляется при сплавлении:



Из растворов солей Cr(III) осаждается серо-голубой $\text{Cr}(\text{OH})_3$ переменного состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Свежеполученный гидроксид легко растворяется в кислотах и щелочах:

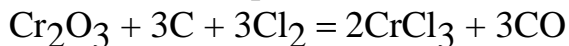


Cr^{3+} в воде образует аква-комплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – сине-фиолетового цвета. В зависимости от условий (температура, концентрация,

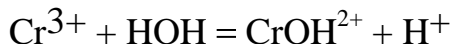
pH) состав аква- комплексов изменяется, что сопровождается изменением окраски от фиолетовой до зеленой:

$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ - сине-фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – светло-зеленый $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – темно-зеленый.

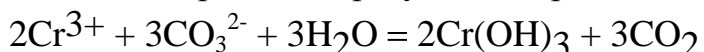
Безводный CrCl_3 – красно-фиолетового цвета – получают при пропускании Cl_2 над раскаленной смесью Cr_2O_3 и угля:



В растворе соли $\text{Cr}(\text{III})$ гидролизуются:



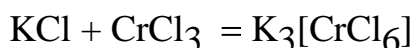
Нельзя получить в растворе Cr_2S_3 или $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_2$: вследствие необратимого гидролиза образуется гидроксид:



$\text{Cr}(\text{III})$ образует амминокомплексы, их получают в неводных средах или в жидком аммиаке. В воде они постепенно разрушаются:



$\text{Cr}(\text{III})$ образует анионные комплексы:



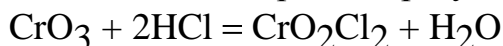
3). Соединения $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{W}(\text{VI})$

В ряду однотипных соединений $\text{Cr}(\text{VI})$ – $\text{Mo}(\text{VI})$ – $\text{W}(\text{VI})$ устойчивость заметно повышается.

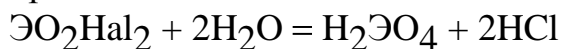
Для $\text{Cr}(\text{VI})$ относительно устойчив оксид CrO_3 и оксогалогениды CrO_2Cl_2 , CrO_2F_2 .

Для молибдена и вольфрама(VI) характерны, кроме того фториды, оксогалогениды и сульфиды.

Оксогалогенид хрома образуется по реакции:

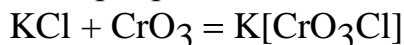


Оксогалогениды – кислотные соединения, с признаками амфотерности:



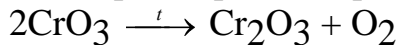
CrO_2Cl_2 гидролизуеться больше, чем MoO_2Cl_2 и WO_2Cl_2 , что говорит о понижении кислотности в ряду CrO_2Cl_2 – MoO_2Cl_2 – WO_2Cl_2 .

Оксогалогениды образуют соли анионного типа. Например, триоксохлорохроматы:



Оксиды: CrO_3 , MoO_3 , WO_3 .

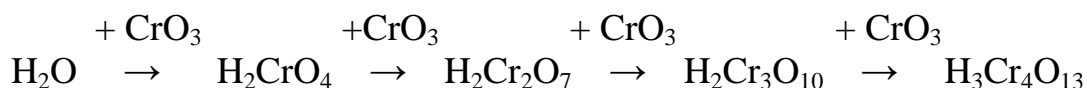
CrO_3 при нагревании разлагается, выделяя кислород:



Это энергичный окислитель.

MoO_3 и WO_3 возгоняются без разложения.

CrO_3 легко растворим в воде, может образовывать полихромовые кислоты, в зависимости от концентрации CrO_3 .



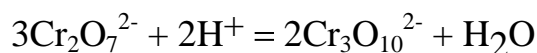
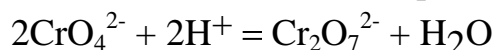
Хромовая кислота в свободном виде не выделена. В водном растворе – это сильная кислота.

$$k_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}, k_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

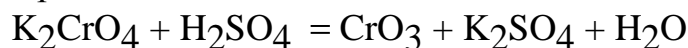
Растворимы в воде оксохроматы, оксомолибдаты и оксовольфраматы щелочных металлов, а также магния и кальция. Хроматы – желтого цвета, ионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} – бесцветные.

Для молибдена и вольфрама способность образовывать полимерные ионы выражена сильнее.

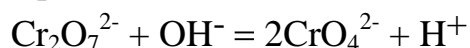
Полихроматы образуются при действии кислот на хроматы, при этом окраска меняется с желтой на оранжевую:



При дальнейшем подкислении выделяется хромовый ангидрид:

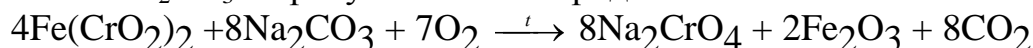


При действии щелочи идет обратный процесс:



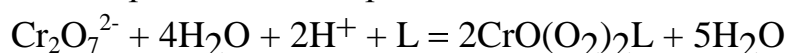
Равновесие: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ – можно сдвинуть осаждением трудно растворимых хроматов Ba^{2+} , Pb^{2+} и Ag^+ , ПР которых меньше, чем соответствующих дихроматов.

Оксохроматы получают сплавлением Cr_2O_3 или хромистого железняка с Na_2CO_3 в присутствии кислорода:



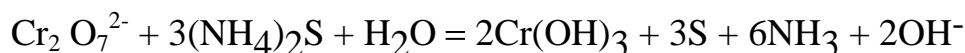
Для хрома характерно образование пероксокомплексов: голубого $\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{L}$ (L – молекула воды или эфира) и фиолетового $[\text{CrO}(\text{O}_2)\text{OH}]^-$.

Голубой $\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{L}$ образуется при обработке кислого раствора дихромата пероксидом водорода:

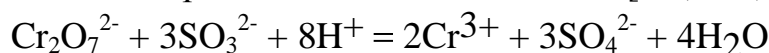


В водном растворе нестойк, более устойчив в эфире. При распаде выделяется кислород и образуется аква-комплекс $\text{Cr}(\text{III})$.

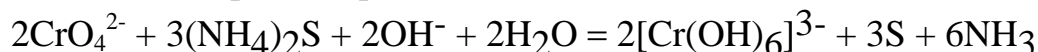
Соединения $\text{Cr}(\text{VI})$ – сильные окислители. В нейтральной среде дают $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



В кислой среде восстанавливаются до $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



В щелочной среде – производные анионного комплекса:



Окислительная способность Mo(VI) и W(VI) проявляется лишь при взаимодействии с наиболее сильными восстановителями, например, с водородом в момент выделения.

Применение.

Хром, молибден, вольфрам – легирующие добавки к сталям. При содержании хрома – 13% получают нержавеющие стали, Mo и W придают сплавам жаропрочность.

Mo используется в электровакуумной промышленности, так как впаивается в стекло. Стекло специального назначения – молибденовое стекло – химически стойкое и термостойкое.

Вольфрам, как самый тугоплавкий металл, используется для изготовления нитей в лампах накаливания.

Широко используются соединения хрома. Дихромат калия – окислитель в органическом синтезе, соединения Cr^{2+} – восстановители при кубовом крашении. Хромовые квасцы – дубители кожи. Cr_2O_3 и PbCrO_4 – пигменты для лаков и красок. Cr_2O_3 – абразив.

Биологическая роль и токсичность.

Биологическая роль хрома мало изучена. Известно, что он является неизменным компонентом ферментативных комплексов, участвующих в обмене жиров, белков и углеводов. При недостатке потребления хрома нарушается утилизация углеводов. Наиболее ядовиты соединения хрома (VI). При отравлении поражаются почки, печень, поджелудочная железа, легкие. Отравления происходят при вдыхании и всасывании через кожу.

Молибден – важнейший микроэлемент растений и животных организмов, входит в состав животных тканей. В организме человека участвует в тканевом дыхании, синтезе аскорбиновой кислоты, углеводном обмене. Но при хроническом воздействии соединений молибдена на организм ослабевает иммунная система, изменяется состав крови, возникают болезни органов пищеварения. Особенно опасен гексакарбонил молибдена, вызывает пневмосклероз, дистрофию печени. При контакте с соединениями молибдена необходимо использовать респираторы и спецодежду.

Биологическая роль вольфрама не ясна. Наиболее велико его содержание в головном мозге, печени и костях. Вольфрам – биологический конкурент молибдена. Избыток вольфрама приводит к нарушению функции печени, изменению состава крови. Симптомы отравления – слабость, лихорадка, корьевая сыпь, белок в моче. Уколы вольфрамовой проволоки заживают с трудом.

Лабораторная работа

23.1. Цель работы: изучить свойства металлов VIB группы на примере соединений хрома.

23.2. Объекты и средства исследования: цинк (гранулированный), оксид хрома (III), дихромат аммония, нитрат калия, карбонат калия, дихромат калия, сульфид аммония, бензин; растворы: серная кислота (конц. и 2 н.), хлороводородная кислота (37 %, 20 %, 2 и 3 н.), азотная кислота (10 % и 65 %), гидроксид натрия (2 н.), гидроксид аммония (25 %), пероксид водорода (3 %), 1 н. растворы хлорида бария, нитрита натрия, сульфита натрия, дихромат калия (1 н. и насыщ.), хромат калия (2 н.), иодид калия (0,1 н.), нитрат серебра (0,1 н.), 0,5 н. раствор хлорида хрома (III), бромная вода, нейтральный раствор лакмуса; химические пробирки.

23.3. Химические свойства хрома.

23.3.1. Взаимодействие хрома с растворами кислот и щелочей. В шесть пробирок налить по 2 мл хлороводородной (2 н.), серной (1н. и конц.) и азотной (10 % и конц.) кислот и 2 н. раствор гидроксида натрия. В каждую пробирку поместить по небольшому кусочку хрома. Объяснить наблюдаемые явления, составить уравнения реакций.

23.4. Соединения хрома (II).

23.4.1. Получение хлорида хрома(II)

а). Положить в пробирку несколько кусочков металлического хрома, прилить 2-3 мл 20 % раствора хлороводородной кислоты и вставить пробку с газоотводной трубкой, к которой присоединить резиновую трубку с прорезом, закрытую куском стеклянной палочки (клапан Бунзена). Какую роль играет прорез в резиновой трубке? Какое вещество получилось в растворе? Написать уравнение реакции.

б). В небольшую колбочку положить несколько кусочков цинка, прилить 2-3 мл раствора хлорида хрома (III), 5-10 мл 10 % раствора хлороводородной кислоты и 0,5 мл бензина; колбочку закрыть пробкой с отводной трубкой, конец которой опустить в воду. Каково назначение бензина? Как изменяется цвет раствора во время опыта? Написать уравнение реакции. Раствор сохранить.

23.4.2. Свойства хлорида хрома (II). Все опыты с хлоридом хрома (II) следует проводить быстро! Почему?

а). Налить в пробирку несколько миллилитров полученного раствора хлорида хрома (II) и оставить на воздухе. Как изменяется цвет раствора? Какие свойства проявляет при этом хлорид хрома (II)? Написать уравнение реакции.

б). В пробирку с раствором хлорида хрома (II) прилить избыток 10 % раствора гидроксида натрия. Что получается? Какими свойствами обладает гидроксид хрома (II)?

23.5. Соединения хрома (III).

23.5.1. Получение и свойства оксида хрома (III).

В пробирку насыпать небольшое количество измельченного бихромата аммония и нагреть дно пробирки пламенем горелки. Как только

начнется разложение бихромата аммония, горелку отнять. Собрать образовавшийся оксид хрома. Написать уравнение реакции.

Как относится оксид хрома к воде, растворам кислот и щелочей? С какими реагентами следует сплавить оксид хрома, чтобы получить хромат натрия и сульфат хрома (III)?

23.5.2. Получение и свойства гидроксида хрома (III). Получить гидроксид хрома (III) и испытать его отношение к разбавленным растворам кислот и щелочей. Написать уравнения проведенных реакций. К какому типу гидроксидов относится гидроксид хрома (III)? Какой состав имеет гидроксохромат (III) - ион?

23.5.4 Свойства солей хрома (III).

а). Несколько кристаллов соли хрома (III) растворить в холодной воде и отметить цвет раствора. Нагреть раствор до кипения. Как изменяется окраска раствора? Какой состав могут иметь ионы хрома (III) в водном растворе в зависимости от условий? Какое значение pH имеет раствор сульфата хрома (III)? Почему?

б). Приготовить раствор хромита, используя для этой цели возможно малое количество раствора гидроксида натрия, и прокипятить его. Что происходит? Какая из солей сильнее гидролизует: соль хрома (III) или хромит натрия? Почему? Как можно довести до конца гидролиз хлорида хрома (III)?

23.5.5. Окисление соли хрома (III).

К 5-6 каплям раствора соли хрома (III) прилить по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до растворения первоначально образующегося осадка. К полученному раствору хромита добавить 10 капель 3 % раствора пероксида водорода или бромной воды и нагреть на водяной бане до окрашивания содержимого пробирки в желтый цвет. Объяснить причину появления желтой окраски. Составить уравнение реакции окисления-восстановления.

23.6. Соединения хрома (VI).

23.6.1. Свойства солей хромовых кислот.

а). Небольшое количество хромата калия растворить в воде и добавить разбавленной серной кислоты. Чем обуславливается изменение окраски раствора? Как изменяется состав солей хромовых кислот в зависимости от реакции среды? Написать уравнения реакций.

б). К растворам хромата и дихромата калия в отдельных пробирках прилить раствор соли бария. Каков состав выпавших осадков? Испытать отношение полученных солей к разбавленным растворам кислот. Аналогичные опыты провести с солью свинца. Написать уравнения реакций.

23.6.2. Окислительные свойства соединений хрома (VI).

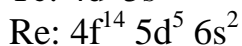
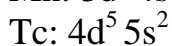
а). К 2-3 каплям раствора дихромата калия прибавить немного разбавленной серной кислоты и 2-3 мл раствора нитрита натрия. Смесь слабо нагреть. Наблюдать изменение окраски. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

б). К раствору дихромата калия, подкисленному серной кислотой, прилить раствор сульфита натрия. Наблюдать изменение окраски раствора и дать объяснение. Написать уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

в). К концентрированному раствору дихромата калия добавить концентрированной хлороводородной кислоты. Нагреть до изменения окраски раствора. Какой газ выделяется? (*Нюхать осторожно!*).

Занятие № 24. МЕТАЛЛЫ VIIВ ГРУППЫ

Марганец, технеций, рений – электронные аналоги с конфигурацией валентных электронов:



Атомные и ионные радиусы технеция и рения близки вследствие лантаноидного сжатия, поэтому их свойства более сходны между собой, чем с марганцем.

Характерные с.о. для Mn +2, +4, +6, +7, для Tc и Re наиболее устойчива с.о. +7.

Для марганца наиболее типичны координационные числа 6 и 4, для технеция и рения – 7, 8 и даже 9.

С ростом степени окисления у марганца и его аналогов возрастает тенденция к образованию анионных комплексов, а катионных – падает.

Для химии марганца очень характерны окислительно-восстановительные реакции. При этом кислая среда способствует образованию катионных комплексов Mn(II), а сильнощелочная – анионных комплексов Mn(VI). В нейтральной, а также в слабокислой и слабощелочной средах образуется MnO₂ или производные Mn(IV).

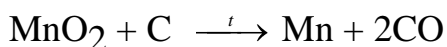
В земной коре Mn встречается, в основном, в виде соединений с кислородом (MnO₂ – пиролюзит), а рений – с серой, сопутствует молибдену (рассеянный элемент), самостоятельный минерал – джезказганит – CuReS₄.

Содержание в земной коре: Mn – $3,2 \cdot 10^{-2}\%$, Re – $8,5 \cdot 10^{-9}\%$

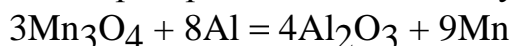
Технеций (экамарганец) предсказан Д.И. Менделеевым. Получен искусственным путем. В земной коре – следы.

Получение.

Марганец получают восстановлением его оксидов углеродом или кремнием:



В лаборатории Mn можно получить алюмотермическим методом:



Рений выделяют из отходов переработки молибденовых руд. Чистый рений получают восстановлением перренатов водородом:



Свойства простых веществ

Mn, Tc, Re – серебристо-белые, твердые, тугоплавкие металлы (рений по тугоплавкости уступает только вольфраму, $t_{\text{пл.}} = 3190^\circ$).

Химическая активность простых веществ в ряду Mn-Tc-Re понижается. Так, в э/х ряду напряжений Mn располагается до водорода, а Tc и Re – после него. Mn довольно активно взаимодействует с HCl и разб. H₂SO₄, а Tc и Re – только с азотной кислотой.

$\text{Mn} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2$ – получается катионный аква-комплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

$3\text{Tc} + 7\text{HNO}_3 = 3\text{HTcO}_4 + 7\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ - получают анионные оксокомплексы Э(VII)

Довольно активный Mn легко окисляется при нагревании, в особенности, в порошкообразном состоянии кислородом, серой, галогенами.

Компактный металл на воздухе устойчив, т.к. покрывается оксидной пленкой – Mn_2O_3 . Еще более устойчивая пленка образуется на марганце при действии холодной HNO_3 .

При нагревании Tc и Re в кислороде образуются летучие оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 , которые не защищают металл.

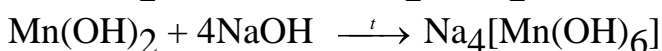
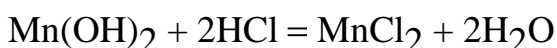
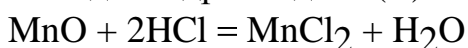
С водой в интервале температур от 0 до 100° эти металлы практически не реагируют.

Соединения.

1). Mn(II)

Большинство солей Mn(II) хорошо растворимы в воде. Аква - комплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеют слабо-розовую окраску.

Оксид и гидроксид Mn(II) – слабоамфотерны:

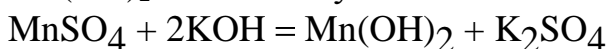


Выделены в свободном состоянии $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$.

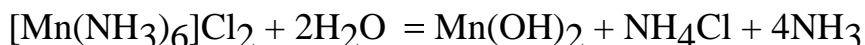
В водных растворах эти гидроксокомплексы разрушаются, поэтому в обычных условиях ни Mn, ни $\text{Mn}(\text{OH})_2$, ни MnO со щелочами не взаимодействуют.

MnO – серо-зеленого цвета, его получают восстановлением диоксида марганца водородом или разложением карбоната марганца(II).

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ можно получить только косвенным путем:

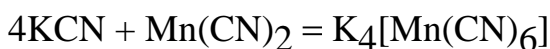


Известны аммиакаты: $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, которые легко разлагаются водой:



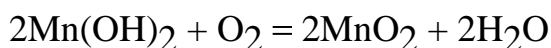
Они могут существовать только в растворах с большим избытком хлорида аммония.

Кислотные свойства соединений Mn(II) проявляются при взаимодействии с однотипными соединениями щелочных металлов:



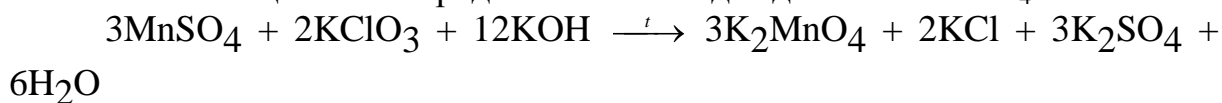
Большинство манганатов (II) в водных растворах распадаются, кроме комплексных цианидов.

При действии окислителей производные Mn(II) проявляют восстановительные свойства:



На воздухе $\text{Mn}(\text{OH})_2$ становится коричневым вследствие окисления до двуокиси марганца.

В сильнощелочной среде окисление идет до аниона MnO_4^{2-} :



В кислой среде сильные окислители переводят Mn^{2+} в MnO_4^- :

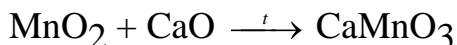


Эта реакция в аналитической химии используется как качественная на соединения Mn^{2+} .

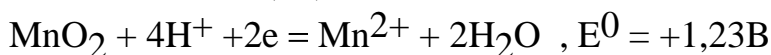
2). Mn (IV).

Устойчивых соединений Mn (IV) мало: MnO_2 , MnF_4 . Устойчивы анионы $[\text{MnF}_6]^{2-}$ и $[\text{MnCl}_6]^{2-}$.

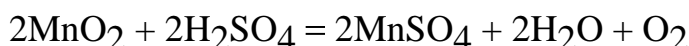
MnO_2 – черно-бурое вещество. Это наиболее устойчивое соединение марганца. При обычных условиях – это инертное вещество, не растворяется в воде, без нагревания устойчиво к действию кислот. По химической природе MnO_2 – амфотерен. $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ – черная соль – отвечает его основным признакам. Получают окислением MnSO_4 . В воде полностью гидролизует. При сплавлении со щелочами или основными оксидами MnO_2 играет роль кислотного оксида:



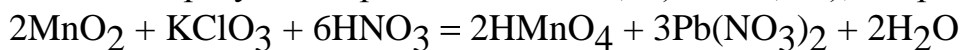
Соединения Mn(IV) – окислители:



При взаимодействии с конц. H_2SO_4 и HNO_3 диоксид марганца разлагается с выделением O_2 :



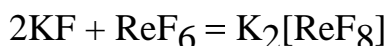
При взаимодействии соединений Mn(IV) с более сильными окислителями образуются производные Mn(VI) и Mn(VII), например:



3). Mn(VI), Tc(VI) и Re(VI)

Эти соединения немногочисленны, из них более устойчивы соединения рения и технеция: ReF_6 , ReOF_4 , ReO_3 .

Это кислотные соединения, им соответствуют анионные комплексы:

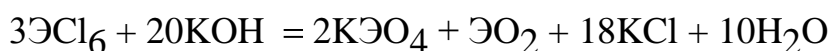


Для марганца с.о. +6 стабильна в оксоанионе MnO_4^{2-} – манганат–анионе. Производные MnO_4^{2-} , TcO_4^{2-} , ReO_4^{2-} – темно-зеленого цвета. В водном растворе существуют только при большом избытке щелочи, иначе – диспропорционируют:

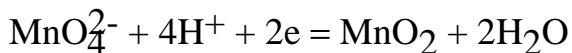


В кислой среде этот процесс идет особенно легко.

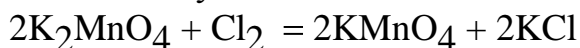
Диспропорционированием сопровождается и гидролиз галогенидов Э(VI):



Соединения Mn(VI) – сильные окислители, особенно в кислой среде:



Однако могут и окисляться под действием сильных окислителей:



Производные Tc(VI) и Re(VI) легко окисляются даже кислородом воздуха:



4) Mn (VII), Tc (VII), Re (VII)

Устойчивость соединений в с. о. +7 растет от Mn к Re. Mn (VII), Tc (VII), Re (VII) отвечают устойчивые анионные комплексы ЭO_4^- .

Максимальное координационное число Re = 9 проявляется в комплексных соединениях $\text{K}_2[\text{ReF}_9]$, $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$.

Оксид марганца Mn_2O_7 – неустойчивая темно-зеленая маслянистая жидкость:



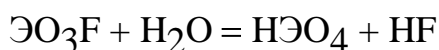
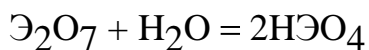
Mn_2O_7 разлагается со взрывом:



Оксид Tc_2O_7 и Re_2O_7 – устойчивые кристаллические вещества желтого цвета, получают непосредственным окислением простых веществ.

Tc_2O_7 разлагается при нагревании до 260° , а Re_2O_7 – кипит без разложения (359°C).

Галогениды, оксогалогениды и оксиды Э (VII) – типичные кислотные соединения:



HMnO_4 – марганцевая кислота – неустойчивая, разлагается при $t > 3^\circ\text{C}$.

HTcO_4 – технециевая кислота – красное кристаллическое вещество.

HReO_4 – рениевая кислота – не выделена.

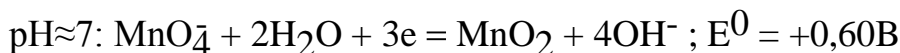
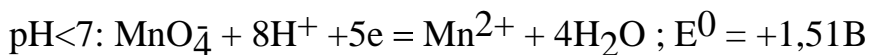
В ряду HMnO_4 – HTcO_4 – HReO_4 – сила кислот падает.

Большинство солей анионов MnO_4^- (перманганат), TcO_4^- (пертехнат), ReO_4^- (перренат) – растворимы в воде, соли K^+ , Rb^+ , Cs^+ – сравнительно

труднорастворимы. Анион MnO_4^- - красно-фиолетового цвета, TcO_4^- и ReO_4^- - бесцветные.

Соединения Mn (VII) – сильные окислители.

В зависимости от среды известны три направления восстановления аниона MnO_4^- :



В кислой среде образуются катионы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. В нейтральной и слабо-щелочной – производные Mn (IV), обычно, MnO_2 . В сильно-щелочной – MnO_4^{2-} (зеленого цвета).

При нагревании оксоманганаты(VII) разлагаются:



Применение:

Наибольшее значение из подгруппы марганца имеет марганец. Его применяют в качестве легирующей добавки к сталям. Марганец – хороший раскислитель. При введении ферромарганца в расплавленную сталь марганец соединяется с серой, кислородом, образуя шлак, из-за этого сталь становится более прочной, т.к. соединения серы, кислорода делают сталь хрупкой, приводят к растрескиванию при напряжении. Остающийся марганец придает стали повышенную стойкость к ударам и истиранию.

Соединения марганца MnO_2 , KMnO_4 – окислители, входят в состав катализаторов.

Биологическая роль и токсичность.

Марганец входит в состав тканей растений и животных и является жизненно важным элементом, входит в состав ферментов, ответственных за образование мочи, необходим для синтеза витамина С. Недостаток марганца вызывает поражение костной системы. В больших концентрациях соединения марганца ядовиты. Проникает в организм человека через легкие, желудочно-кишечный тракт и через кожу. Проявляется в поражении легких, сердечно-сосудистой и центральной нервной систем. При вдыхании пыли, содержащей пиролюзит (MnO_2), поражаются нервная система – паркинсонизм.

Технеций и рений в живых организмах не обнаружены.

Лабораторная работа

24.1. Цель работы: изучить свойства марганца и его соединений.

24.2. Объекты и средства исследования: оксид свинца (IV) (или сурик), оксид марганца (IV), гидроксид калия, перманганат калия, сульфат

марганца (II), азотная кислота (65 % и 2 н.), серная кислота (96 % и 2 н.), хлороводородная кислота (37 %, 2 н. и разб. 1:1), уксусная кислота (1 н.), гидроксид натрия (1 н.), 0,5 М растворы сульфида аммония, сульфата железа (II), бромида калия, перманганата калия, сульфата или хлорида марганца (II), сульфита натрия, сульфида натрия, йодида калия, хлорная и бромная вода, химические пробирки.

24.3. Соединения марганца.

24.3.1. Свойства соединений марганца Mn (II).

а). Взять в качестве исходного вещества хлорид марганца (II), получить гидроксид, изучить его свойства: отношение к кислороду воздуха, кислотам и щелочам.

б). К небольшому количеству осадка прилить бромную воду. Что при этом образуется? Какими свойствами обладает гидроксид марганца (II)? Написать уравнения реакций.

в). Насыпать в пробирку немного оксида свинца (IV) или сурика, прибавить 2-3 мл концентрированной азотной кислоты 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.

24.3.2. Оксид марганца (IV).

Получить оксид марганца (IV) взаимодействием сульфата марганца с бромной водой в щелочной среде (см. опыт 24.1.2.б). Что получается при взаимодействии оксида марганца (IV) с концентрированными растворами серной и хлороводородной кислот? Написать уравнения реакций.

24.3.3. Свойства перманганата калия.

а). Положить в пробирку несколько кристаллов перманганата калия и сильно нагреть. Опустить в пробирку тлеющую лучинку. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

б). К нескольким каплям концентрированного раствора перманганата калия добавить немного щелочи и раствора глюкозы, нагреть пробирку. Как изменяется цвет раствора? Написать уравнение реакции.

в). К небольшим количествам раствора перманганата калия в отдельных пробирках прилить растворы сульфита натрия и йодида калия. Как изменяется окраска растворов? Что выпадает в осадок? Написать уравнения реакций.

г). Налить в 3 пробирки по 0,5 - 1 мл раствора перманганата калия, подкислить серной кислотой и добавить соответственно растворы сульфата железа (II), сульфида натрия и нитрита натрия. Как изменяется окраска раствора? Написать уравнения реакций.

д). К раствору сульфата марганца (II) в пробирке приливать по каплям раствор перманганата калия. Что происходит? Написать уравнение реакции.

24.3.4. *Получение и свойства оксида марганца (VII). Опыт проводить под тягой, в присутствии преподавателя!*

а). Несколько кристаллов перманганата калия растереть в порошок и высыпать в небольшую фарфоровую чашечку. При помощи пипетки или стеклянной трубки смочить соль несколькими каплями 96 % раствора серной кислоты. Что при этом образуется?

б). Конец стеклянной палочки смочить приготовленной смесью и поднести его к этиловому спирту, налитому в фарфоровую чашечку. Что происходит? *(Ни в коем случае нельзя повторять опыт одной и той же палочкой).*

Занятие № 25. МЕТАЛЛЫ VIII В ГРУППЫ

Электронное строение:

Fe: $3d^6 4s^2$.

Co: $3d^7 4s^2$.

Ni: $3d^8 4s^2$.

Характерные степени окисления:

Fe: +2, +3, +6.

Co: +2, +3.

Ni: +2, +3.

Природные ресурсы:

Железо – 4-й элемент по распространенности в земной коре (после кислорода, кремния и алюминия)

Железо = 4,56 %, кобальт = $4 \cdot 10^{-3}$ %, никель = $8 \cdot 10^{-3}$ %.

Железо может встречаться в самородном состоянии (метеоритного происхождения).

Минералы: Fe_3O_4 – магнитный железняк, Fe_2O_3 – красный железняк, $Fe_2O_3 \cdot x H_2O$ – бурый железняк, FeS_2 – пирит, $FeCO_3$ – сидерит.

Кобальт и никель образуют мало самостоятельных материалов. Встречаются в полиметаллических рудах.

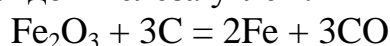
$CoAsS$ - кобальтовый блеск.

$(Fe, Ni) S_8$ – железо-никелевый колчедан.

$NiAs$ - никелин.

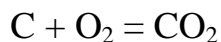
Получение.

Восстановление из оксидов железа углем:

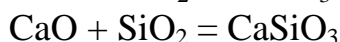
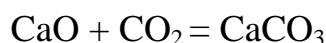


При этом получают чугун, содержащий до 3% углерода. Из чугуна сталь получают двумя способами.

Конверторный способ выплавления стали: через расплавленный чугун продувают кислород для окисления углерода, при этом окисляются и другие примеси:

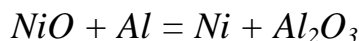
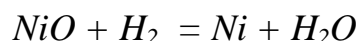


Образующиеся оксиды реагируют с оксидом кальция, образуя шлаки:



При *мартеновском способе* чугун расплавляют струей горящего природного газа, окисление примесей происходит частично кислородом, подаваемым для сжигания газа, частично добавляемыми в чугун оксидами железа (железная руда, окисленный металлолом).

Производство кобальта и никеля – процесс очень сложный. Первоначально выделяют их оксиды из руд пирометаллургическим или гидрометаллургическим методом, которые восстанавливают водородом или алюмотермией:

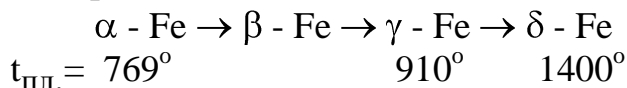


Свойства.

Эти металлы имеют различные свойства, хотя стоят последовательно.

ЖЕЛЕЗО:

Модификации железа:



Они отличаются строением кристаллических решеток и магнитными свойствами:

α - Fe – ферромагнетик, обладает самопроизвольной намагниченностью.

β , γ , δ - Fe – парамагнетики (их магнетизм проявляется в магнитном поле)

α - Fe - объемно-центрированная кубическая решетка.

β - Fe - кубическая, γ - Fe – гранецентрическая,

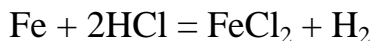
δ - Fe – объемно – центрированная кубическая решетка

Железо – это металл средней активности, покрывается пленкой (пассивируется), но в присутствии влаги окисляется: $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$

В мелко раздробленном состоянии железо объединяется со многими неметаллами с образованием:

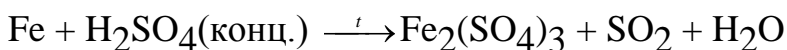
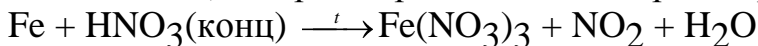
- a) твердых растворов: C, Si, N, B, P;
- b) металлоподобных соединений: Fe_3C , Fe_3Si , Fe_3P , Fe_4N ;
- c) солеподобных соединений: $FeCl_3$, FeS .

Железо достаточно активно реагирует с кислотами 1-го рода, обладает отрицательным потенциалом:



Потенциал железа: $E^0 Fe^{2+}/Fe^0 = - 0,44B$

В HNO_3 (конц) и H_2SO_4 (конц) пассивируется (Fe_3O_4)– покрывается защитной пленкой, но при нагревании пленка растворяется:

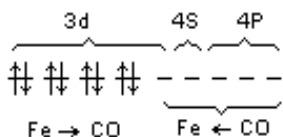
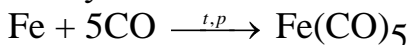


Соединения железа.

Железо, кобальт и никель образуют комплексы, в которых их степени окисления = 0.

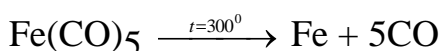
Fe(0):

$Fe(CO)_5$ – пентакарбонил железа, довольно устойчивое соединение – желтая летучая жидкость:



За счет пяти свободных орбиталей железа и несвязывающих электронных пар при атоме углерода пяти молекул оксида углерода образуется пять σ -связей $\text{Fe} \leftarrow \text{CO}$. Стабилизация молекулы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ достигается за счет π -дативного взаимодействия $\text{Fe} \rightarrow \text{CO}$, в котором принимают участие 3d-электронные пары железа и свободные π^* -орбитали молекулы CO.

При нагревании карбонилы разрушаются, что используется для получения чистейших металлов:

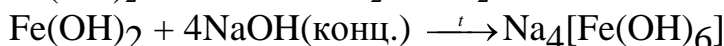
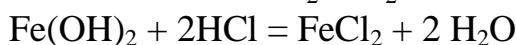
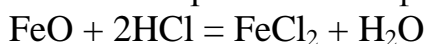


Fe(II) : известны FeO - черный, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ –светло-зеленый , $\text{FeS} \downarrow$, FeCO_3 , FeSO_4

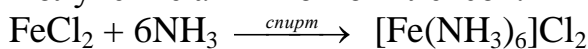
Растворимые в воде соли Fe(II) имеют светло-зеленую окраску, склонны к образованию аква - комплексов.

$[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ – бледно-зеленый.

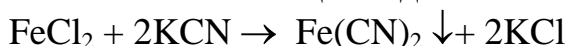
Оксид и гидроксид Fe(II) обладают основным характером, но имеется слабо выраженная амфотерность.



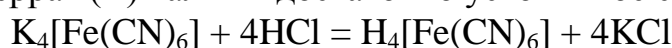
Получение аммино-комплексов:



Аммиакаты – неустойчивы, как и гидроксокомплексы. Устойчивыми являются цианидные комплексы Fe(II).



Гексацианоферрат (II) калия – достаточно устойчивое соединение:



железосинеродистая кислота

Взаимодействие гексацианоферрата (II) калия с солями железа (III) - качественная реакция на ион Fe^{3+} :



берлинская лазурь (ярко синяя)

Fe(II) легко окисляется кислородом воздуха:



бледно-зелен.

бурый

Более устойчивы двойные соли железа:

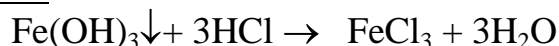


Сульфат железа в растворе быстрее окисляется.

Fe(III):

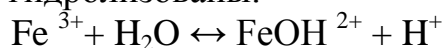
Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – обладают амфотерным характером.

Основные свойства:



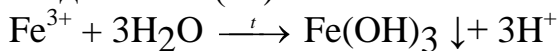
$[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ – светло-фиолетовый

Ионы железа сильно гидролизуются.

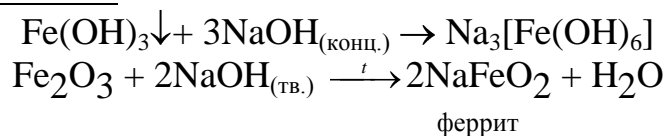


(FeOH)²⁺ - бурый

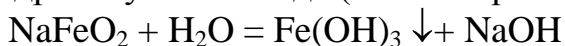
При нагревании гидролиз идет до конца с выпадением осадка гидроксида железа(III).



Кислотные свойства:

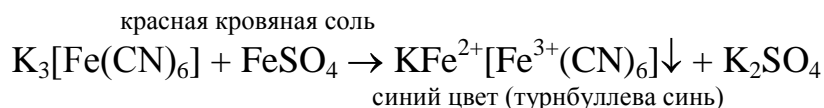


Ферриты легко гидролизуются в воде (и без нагревания).



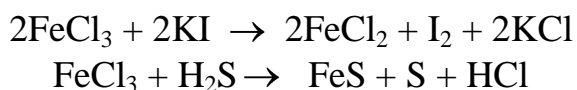
Из анионных комплексов Fe³⁺ особо устойчив цианидный комплекс:

FeCl₃ + 6KCN → K₃[Fe³⁺(CN)₆] + 3KCl – качественный реактив на Fe(III).



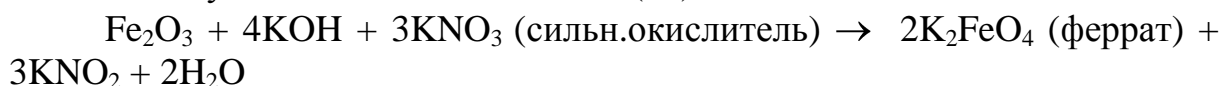
KFe²⁺[Fe³⁺(CN)₆] и KFe³⁺[Fe²⁺(CN)₆] имеют одинаковый состав (это одно и то же соединение) ⇒ K[Fe₂(CN)₆]

Fe(III) может быть и окислителем, и восстановителем, но чаще является окислителем:



Fe(VI):

Получают окислением железа (III):



Степень окисления +6 для железа малохарактерна. Ферраты окисляют воду:

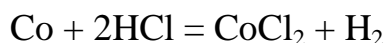
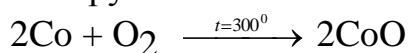


Железная кислота в водном растворе не существует. При действии кислот оксоферраты разлагаются:



Свойства кобальта:

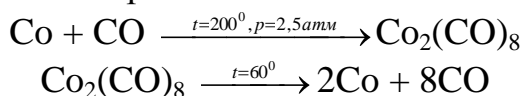
В свободном состоянии кобальт – серебристо-белый металл с желтым оттенком. По сравнению с железом, он более твердый и хрупкий, менее активен, чем железо. Реагирует с неметаллами при нагревании:



Кобальт образует соединения в степени окисления = 0

Co(0) :

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – октакарбонил, оранжевое кристаллическое вещество. Менее устойчивый, чем пентакарбонил железа:



Строение аналогично комплексу железа (по донорно-акцепторному механизму).

Co(II): – наиболее характерная степень окисления.

CoO – серо-зеленый оксид, амфотерный, получают при разложении гидроксида или карбоната кобальта.

$\text{Co}(\text{OH})_2$ – гидроксид – амфотерный, с преобладанием основных свойств.



Существует в виде двух модификаций:

– свежеполученный – синий,

– при нагревании переходит в розовый:

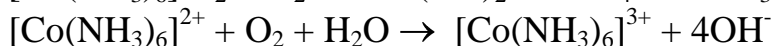
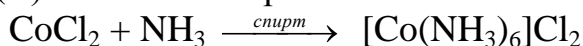
$[\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ – ярко-розовый.

CoCl_2 (безводный) – синий.

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – розовый

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (розовый) $\xrightarrow{t} \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (фиолетовый) $\xrightarrow{t} \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (голубой) $\xrightarrow{t>140^0} \text{CoCl}_2$ (голубой, безводный)

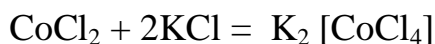
Соединения $\text{Co}(\text{II})$ склонны к образованию комплексов:



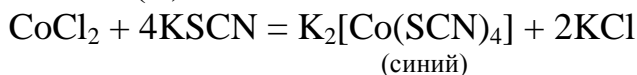
$\text{Co}(\text{OH})_2$ – обладает слабо выраженной амфотерностью. Образует комплексы со щелочами:



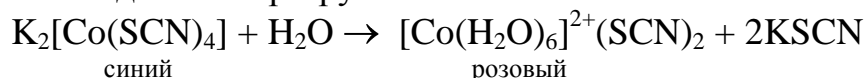
Анионные комплексы образуются при взаимодействии хлорида кобальта с хлоридами щелочных металлов:



Анионные комплексы неустойчивы. Но известен устойчивый анионный комплекс – тетрароданокобальтат (II) калия – аналитическая реакция для обнаружения $\text{Co}(\text{II})$:

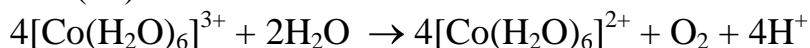


Постепенно водой тоже разрушаются:



Co(III).

Для кобальта в степени окисления +3 не характерны бинарные соединения, т.к. $\text{Co}(\text{III})$ – сильный окислитель.



Устойчивы комплексные соединения $\text{Co}(\text{III})$:

Катионный комплекс:

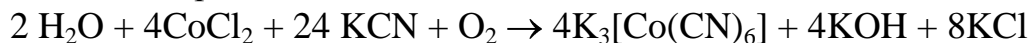
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ - устойчив к действию кислот

желт.

Анионный комплекс:

$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ – устойчив, получают при взаимодействии CoCl_2 с KCN

в присутствии кислорода:



Комплекс $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\downarrow$ - желтого цвета используют для обнаружения ионов калия.

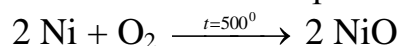
Свойства никеля:

Никель – серый блестящий металл.

Характерная степень окисления +2.

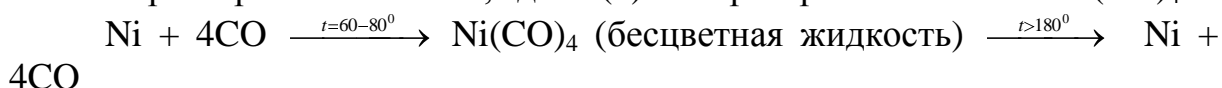
Соединения Ni^{+2} – достаточно устойчивы. Никель менее активен, чем железо и кобальт. Его электродный потенциал отрицательный \Rightarrow при взаимодействии с кислотами выделяется водород.

Кислородом воздуха никель окисляется при нагревании:



С простыми веществами - S, N_2 , H_2 , Hal_2 - никель реагирует при нагревании, образуя нестехиометрические соединения.

Характерны комплексы, где $\text{Ni}(0)$ – тетракарбонил никеля: $\text{Ni}(\text{CO})_4$



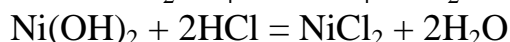
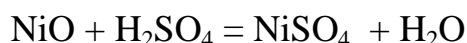
Ni(II):

NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – зеленого цвета – обладают основным характером.

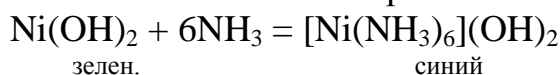
Оксид никеля может быть получен при разложении гидроксида и некоторых солей:



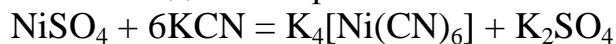
Гидроксид никеля в воде не растворим и получается косвенным путем:



Он обладает склонностью к комплексообразованию:

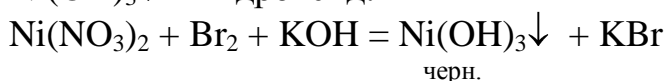


Анионные комплексы в воде легко разлагаются:



Ni(III):

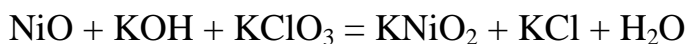
$\text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow$ - гидроксид.



$\text{Ni}(\text{OH})_3$ - обладает слабоамфотерным характером.

$\text{Ni}(\text{OH})_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{NiOOH}$ – гидроксид оксоникеля (метагидроксид).





Применение:

Железо и его сплавы составляют основу современной техники. Никель и кобальт – важные легирующие добавки к сталям. Широко применяются жаростойкие сплавы на основе никеля – нихром и др. Из медно-никелевых сплавов – мельхиор – изготавливают монеты, украшения, предметы домашнего обихода. Металлы семейства железа широко используются как катализаторы. Железо – в синтезе аммиака, никель Ренея – катализатор гидрирования. Оксид Fe_2O_3 и ферриты используются в радиоэлектронике как магнитные материалы. Fe_3O_4 – благодаря высокой химической стойкости и электропроводности служит материалом для изготовления анодов.

Биологическая роль и токсическое действие.

Железо:

Железо входит в состав гемоглобина крови, то есть его физиологическая роль обусловлена образованием бионеорганических комплексов. Железо участвует в построении клеточного ядра.

Более всего токсичны соединения железа (II).

Токсическая доза – 200 мг

Летальная доза – до 35 г.

Кобальт:

Кобальт – незаменимый микроэлемент, входит в состав витамина B_{12} . Его недостаток может вызвать рак крови. Его добавляют в удобрения. В повышенной концентрации – весьма токсичен.

Токсическая доза – 500 мг.

Никель:

Это необходимый микроэлемент. Входит в состав многих ферментов. Его недостаток вызывает нарушение дыхательных процессов.

Соединения никеля и кобальта – канцерогены.

Лабораторная работа

25.1. Цель работы: изучить свойства железа, кобальта, никеля и их соединений.

25.2. Объекты и средства исследования: железная проволока или гвоздь, железные образцы, магний металлический, оксид железа (III), гидроксид натрия (или калия), нитрит натрия (или калия), соль Мора, сульфат аммония, хлорид кобальта (II), гексагидрат хлорида кобальта (II), абсолютированный этиловый спирт, нитрат никеля, активированный уголь, растворы: серной кислоты (96 и 10 %), азотной кислоты (конц. и 10%), хлороводородной кислоты (36 и 10 %), гидроксида калия (10 %), аммиака (25 и 10 %), хлорида натрия (10 %), хлорида аммония (насыщ.), 0,5 М нитрата (или ацетата) свинца, перманганата калия, сульфата меди, сульфата железа (II), хлорида железа (III), хлорида кобальта (II), нитрата

никеля (II), карбоната натрия, гексацианоферрата (III и II) калия, дихромата калия, сульфида натрия, тиоцианата аммония, иодида калия, хлорида бария, уксусная кислота, смесь диэтилового эфира с амиловым спиртом, химические пробирки.

25.3. Свойства железа, кобальта, никеля.

Какое положение занимают элементы семейства железа в ряду напряжений металлов? Как они взаимодействуют с водой, кислотами и щелочами? Написать уравнения реакций железа с разбавленными и концентрированными растворами кислот: хлороводородной, серной, азотной на холоду и при нагревании.

25.4. Получение и свойства гидроксидов железа, кобальта и никеля.

25.4.1. Гидроксид железа (II).

В одной пробирке растворить несколько кристаллов соли Мора (каков ее состав?), подкислить раствор серной кислотой и положить несколько кусочков железа (зачем?). В другой пробирке приготовить раствор гидроксида натрия. Приливая раствор щелочи к раствору соли Мора, получить осадок гидроксида железа (II). Каков цвет осадка? Что происходит с ним на воздухе? Написать уравнения реакций.

25.4.2. Гидроксид железа (III).

Получить гидроксид железа (III) и исследовать его отношение к кислоте и избытку щелочи. Написать уравнения реакций.

Какой из гидроксидов – железа (II) или железа (III) – обладает более основными свойствами и чем это можно объяснить?

25.4.3. Гидроксид кобальта (II).

К раствору соли кобальта (II) прилить немного раствора гидроксида натрия. Отметить цвет образующегося осадка. Добавить еще щелочи и нагреть, встряхивая содержимое пробирки. Как изменяется цвет осадка? Что происходит с гидроксидом кобальта (II) при стоянии на воздухе? Написать уравнения реакций.

25.4.4. Гидроксид кобальта (III).

В две пробирки налить раствор соли кобальта (II), в одну из них добавить бромной воды, в другую – пероксид водорода, затем в обе пробирки прилить раствор гидроксида натрия. Что происходит? Написать уравнения реакций.

25.4.5. Гидроксид никеля (II). Получить гидроксид никеля (II). Изменяется ли гидроксид никеля (II) при стоянии на воздухе? Написать уравнение реакций.

25.4.6. Гидроксид никеля (III). К осадку гидроксида никеля (II) прилить бромной воды. Что происходит? Написать уравнение реакции.

Чем объясняется различное отношение гидроксидов железа (II), кобальта (II), никеля (II) к кислороду воздуха? Почему способ получения гидроксидов кобальта (III), никеля (III) отличается от способа получения гидроксида железа (III)? Как и почему изменяются кислотно-основные

свойства гидроксидов железа, кобальта и никеля в зависимости от степени их окисления?

25.5. Соли железа, кобальта и никеля.

25.5.1. Свойства солей железа (II).

а). Определить pH раствора соли Мора. Написать уравнение реакции гидролиза сульфата железа (II). Прилить раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Написать уравнение реакции и объяснить полученные результаты.

б). К раствору соли Мора прилить раствор гексацианоферрата (III) калия (красной кровяной соли). Что получается? Написать уравнение реакции. Для чего используется эта реакция?

в). К подкисленному серной кислотой раствору соли железа (II) добавить раствор перманганата калия. Что происходит? Написать уравнения реакций взаимодействия соли железа (II) с перманганатом и дихроматом калия. Будет ли окисляться соль железа (II) хлорной, бромной и йодной водой? Как относятся соли железа (II) к сероводороду и сульфиду аммония?

Какие выводы о свойствах солей железа (II) можно сделать из проведенных опытов? Почему при изучении свойств соединений железа (II) исходным веществом следует брать свежеприготовленную соль Мора?

25.5.2. Свойства солей железа (III).

а). Определить pH раствора хлорида железа (III). Написать уравнение реакции гидролиза этой соли. Какая из солей – сульфат железа (II) или сульфат железа (III) – сильнее гидролизуется в растворах?

б). К раствору хлорида железа (III) добавить раствор карбоната натрия. Каков состав образовавшегося осадка? Написать уравнение реакции.

в). В 2 пробирки налить по 1-2 мл раствора хлорида железа (III). В одну пробирку добавить несколько капель раствора роданида аммония, в другую – раствора гексацианоферрата (II) калия (желтой кровяной соли). Что происходит? Написать уравнения реакций. Для чего используются эти реакции?

г). Как взаимодействует хлорид железа (III) с сульфидом натрия и йодидом калия? Написать уравнения реакций. В каких условиях соли железа (III) переходят в соли железа (II) и обратно?

25.5.3. Свойства солей кобальта (II).

а). Положить в пробирку несколько кристаллов безводного хлорида кобальта (II) и смочить водой. Как изменяется окраска? Добавить концентрированную хлороводородную кислоту. Каков теперь цвет раствора?

б). Несколько кристаллов нитрата кобальта (II) прокалить на пламени газовой горелки. Как определить окончание реакции?

Небольшое количество полученного оксида кобальта (III) положить в пробирку и обработать концентрированной хлороводородной кислотой. Какой газ выделяется? Написать уравнения проведенных реакций.

25.6. Комплексные соединения железа, кобальта и никеля.

К растворам солей кобальта (II) и никеля (II) прилить сначала немного, а затем избыток концентрированного раствора аммиака. Что наблюдается? Прокипятить аммиачный раствор соли кобальта, встряхивая пробирку. Объяснить изменение его окраски. Написать уравнения реакций, учитывая, что координационные числа кобальта и никеля равны 6. Как изменяется устойчивость аммиакатов в ряду: железо (II), кобальт (II), никель (II)?

Контрольные вопросы по теме «Металлы I-VIII групп»

- Какова электронная конфигурация атома меди в основном состоянии:
 - 1) $\dots 3d^{10}4s^1$
 - 2) $\dots 3d^24s^2$
- В результате каких реакций получается медь?
 - 1) $CuSO_4 + Na_2CO_3 + C \xrightarrow{t}$
 - 2) $Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t}$
 - 3) $CuSO_{4, \text{раствор}} + Zn \rightarrow$
 - 4) $CuSO_{4, \text{раствор}} + Hg \rightarrow$
- С какими кислотами взаимодействует медь?
 - 1) $HCl_{\text{конц}}$
 - 2) $H_2SO_{4, \text{разб}}$
 - 3) $H_2SO_{4, \text{конц}}$
 - 4) $HNO_{3, 30\%}$
- Какие вещества образуются при взаимодействии меди с концентрированной серной кислотой при нагревании?
 - 1) $CuSO_4$
 - 2) CuO
 - 3) H_2
 - 4) SO_2
- Какие вещества образуются при взаимодействии меди с 30%-ным раствором азотной кислоты?
 - 1) $Cu(NO_3)_2$
 - 2) CuO
 - 3) NO
 - 4) NO_2
- Какие металлы вытесняют медь из растворов солей?
 - 1) Zn
 - 2) Sn
 - 3) Ag
 - 4) Hg
- Какие металлы вытесняются медью из растворов их солей?
 - 1) Fe
 - 2) Zn
 - 3) Sn
 - 4) Ag
- В чем растворяется цинк?
 - 1) $HCl_{\text{конц}}$
 - 2) HNO_3
 - 3) $NH_{3, \text{раствор}}$
 - 4) $NaOH_{\text{конц}}$
- В чем растворяется гидроксид цинка?
 - 1) H_2O
 - 2) $HCl_{\text{раствор}}$
 - 3) $NaOH_{\text{разб}}$
 - 4) $NH_{3, \text{раствор}}$
- В чем растворяется гидроксид кадмия?
 - 1) H_2O
 - 2) $HCl_{\text{раствор}}$
 - 3) $NaOH_{\text{разб}}$
 - 4) $NH_{3, \text{раствор}}$
- Какие вещества образуются при взаимодействии цинка с 3% раствором азотной кислоты?
 - 1) NH_4NO_3
 - 2) N_2
 - 3) NO
 - 4) NO_2

12. Какие вещества могут образоваться при взаимодействии цинка с концентрированной серной кислотой при нагревании?

- 1) H_2 2) SO_2 3) H_2S 4) S

13. В каких кислотах растворяется ртуть?

- 1) HCl _{разб} 3) $H_2SO_{4,разб}$
2) CH_3COOH 4) $HNO_{3,конц}$

14. Какова конфигурация валентных электронов в атоме титана в основном состоянии?

- 1) $\dots 3d^2 4s^2$ 3) $\dots 4s^1 4p^3$
2) $\dots 4s^2 4p^2$ 4) $\dots 3d^3 4s^1$

15. Какие степени окисления имеет титан в наиболее устойчивых степенях окисления?

- 1) -4 2) $+2$ 3) $+3$ 4) $+4$

16. Какие вещества образуются при взаимодействии металлического титана с концентрированной соляной кислотой при отсутствии воздуха?

- 1) $TiCl_4$ 2) $TiCl_3$ 3) $TiCl_2$ 4) H_2

17. Какие вещества образуются при взаимодействии металлического титана с горячей концентрированной азотной кислотой?

- 1) $TiO(NO_3)_2$ 3) NO_2
2) $TiO_2 \cdot x nH_2O$ 4) NH_4NO_3

18. В результате каких реакций получается α -титановая кислота?

- 1) $TiO_2 + H_2O \rightarrow$ 4) $Ti + HNO_{3,конц} \rightarrow$
2) $TiCl_4 + H_2O \rightarrow$
3) $TiOCl_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow$

19. В результате каких реакций получается β -титановая кислота?

- 1) $TiO_2 + H_2O \rightarrow$ 4) $Ti + HNO_{3,конц} \rightarrow$
2) $TiCl_4 + H_2O \rightarrow$
3) $TiOCl_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow$

20. С какими веществами взаимодействует α -титановая кислота?

- 1) H_2O 3) $NH_{3,раствор}$
2) HCl _{конц}

21. С какими веществами взаимодействует β -титановая кислота?

- 1) HF _{раствор} 3) $NaOH$ _{раствор}
2) HCl _{конц} 4) $NaOH$ _{расплав}

22. Какова конфигурация валентных электронов в атоме ванадия?

- 1) $\dots 4s^2 4p^3$ 3) $\dots 3d^2 4s^2 4p^1$
2) $\dots 3d^1 4s^2 4p^2$ 4) $\dots 3d^3 4s^2$

23. Какие степени окисления имеет ванадий в наиболее устойчивых своих соединениях?

- 1) -3 2) $+2$ 3) $+4$ 4) $+5$

24. В чем растворяется металлический ванадий?

- 1) $H_2SO_{4,разб}$ 3) $H_2SO_{4,конц}$
2) $NaOH$ _{расплав} 4) $HNO_{3,конц} + HCl$ _{конц}

25. В каких степенях окисления можно получить ванадий при восстановлении раствора ванадата натрия цинком?

- 1) +1 2) +2 3) +3 4) +4

26. Какие оксиды ванадия обладают амфотерным характером?

- 1) VO 2) V₂O₃ 3) VO₂ 4) V₂O₅

27. Какие гидроксиды ванадия растворяются в кислотах?

- 1) V(OH)₂ 4) V₂O₅ · x nH₂O
2) V(OH)₃
3) VO(OH)₂

28. Какие гидроксиды ванадия растворяются в щелочах?

- 1) V(OH)₂ 4) V₂O₅ · x nH₂O
2) V(OH)₃
3) VO(OH)₂

29. Какие гидроксиды ванадия растворяются в кислотах и щелочах?

- 1) V(OH)₂ 3) V₂O₅ · x nH₂O
2) V(OH)₃
3) VO(OH)₂

30. Какова конфигурация валентных электронов в атоме хрома в основном состоянии?

- 1) ... 4s²4p⁴ 3) ... 3d⁵4s¹
2) ... 3d⁴4s²

31. Какие степени окисления имеет хром в наиболее устойчивых своих соединениях?

- 1) +2 2) +3 3) +4 4) +6

32. С какими веществами взаимодействует металлический хром?

- 1) H₂O 3) H₂SO_{4, конц}, HNO_{3, конц}
2) HCl_{разб}, H₂SO_{4, разб} 4) NaOH_{конц}

33. Какой ион получается при растворении хрома в соляной кислоте в отсутствие кислорода?

- 1) [Cr(H₂O)₆]²⁺ 3) CrO₄²⁻
2) [Cr(H₂O)₆]³⁺ 4) Cr₂O₇²⁻

34. Какой из оксидов хрома проявляет кислотные свойства?

- 1) CrO 2) Cr₂O₃ 3) CrO₃

35. Какие оксиды хрома взаимодействуют с соляной кислотой?

- 1) CrO 2) Cr₂O₃ 3) CrO₃

36. Какая соль хрома подвергается полному гидролизу в водном растворе?

- 1) CrCl₃ 3) Cr₂(SO₄)₃
2) Cr₂S₃

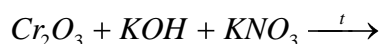
37. Какие ионы могут существовать в кислой среде?

- 1) [Cr(H₂O)₆]³⁺ 3) CrO₄²⁻
2) [Cr(OH)₆]³⁻ 4) Cr₂O₇²⁻

38. Какие ионы могут существовать в щелочной среде?

- 1) [Cr(H₂O)₆]³⁺ 3) CrO₄²⁻
2) [Cr(OH)₆]³⁻ 4) Cr₂O₇²⁻

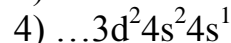
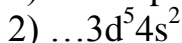
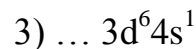
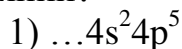
39. Напишите уравнение реакции и приведите сумму коэффициентов:



40. Напишите уравнение реакции и приведите сумму коэффициентов:



41. Какова конфигурация валентных электронов в атоме марганца в основном состоянии?



42. Какие степени окисления имеет марганец в наиболее устойчивых своих соединениях?

1) +2

2) +4

3) +6

4) +7

43. С какими веществами взаимодействует марганец при комнатной температуре?

1) вода

3) растворы щелочей

2) растворы кислот

44. Какие оксиды марганца обладают кислотным характером?

1) MnO

2) MnO₂

3) MnO₃

4) Mn₂O₇

45. Какой из гидроксидов обладает основными свойствами?

1) Mn(OH)₂

2) Mn(OH)₄

46. Какое соединение марганца остается в растворе в результате взаимодействия MnO₂ с концентрированной соляной кислотой?

1) MnCl₂

2) MnCl₃

3) MnCl₄

47. В какой среде сильнее проявляются окислительные свойства MnO₂?

1) в кислой

3) в щелочной

2) в нейтральной

48. Какие соединения получаются в результате прокаливания KMnO₄?

1) MnO₂

3) K₂MnO₄

2) MnO

4) Mn₃O₄

49. Какие вещества обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия?

1) FeSO₄

3) (NH₄)₂SO₄

2) H₂O₂

4) CO₂

50. Какие соединения марганца могут проявлять окислительные и восстановительные свойства?

1) KMnO₄

3) MnO₂

2) K₂MnO₄

4) MnO

51. В виде каких соединений встречается в природе железо?

1) FeCl₃·x 6H₂O

3) FeS₂

2) Fe₃O₄

4) K₄[Fe(CN)₆]

52. Какова электронная конфигурация атома железа в основном состоянии?

1) ... 4s²4p⁶

3) ... 3d⁶4s²

2) ...3d⁵4s²4s¹

4) ...3d⁸4s⁰

53. Какие степени окисления проявляет железо

1) +2

2) +3

3) +6

4) +8

54. Какие вещества растворяют железо?

1) NaOH_{разб}

2) HCl_{конц}

3) HNO_3 , 30%

55. С какими кислотами взаимодействует железо при комнатной температуре?

1) HCl 3) $\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{конц}}$ 2) $\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{разб}}$ 4) $\text{HNO}_{3,\text{конц}}$

56. Какие вещества образуются при растворении железа в разбавленной серной кислоте?

1) FeSO_4 3) H_2 2) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 4) SO_2

57. Какие вещества образуются при растворении железа в концентрированной серной кислоте?

1) FeSO_4 3) H_2 2) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 4) SO_2 58. При помощи каких веществ можно обнаружить в растворе соли Fe(III) ?1) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 3) H_2S 2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 4) NH_4SCN 59. Какие вещества образуются при пропускании H_2S в раствор FeCl_3 ?1) Fe_2S_3 3) S 2) FeS 4) FeCl_2 60. В чем растворяется Fe(OH)_3 ?1) HCl раствор3) NH_3 , раствор2) $\text{NaOH}_{\text{конц}}$ 4) NH_4Cl

61. Какие реакции можно использовать для получения ферритов?

1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}_{\text{разб}} \rightarrow$ 4) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{тв}} \xrightarrow{t}$ 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}_{\text{тв}} \xrightarrow{t}$ 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}_{\text{тв}} + \text{NaNO}_3 \xrightarrow{t}$

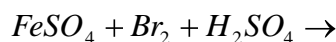
62. Какие реакции можно использовать для получения феррата калия?

1) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KOH}_{\text{тв}} \xrightarrow{t}$ 4) $\text{FeCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH}_{\text{конц}} \rightarrow$ 2) $\text{FeCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH}_{\text{конц}} \longrightarrow$ 3) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_{3,\text{тв}} \xrightarrow{t}$

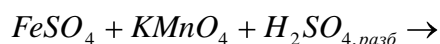
63. Какой состав имеет карбонил железа?

1) $\text{Fe}(\text{CO})_6$ 3) $\text{Fe}(\text{CO})_4$ 2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 4) $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$

64. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в правой части уравнения:



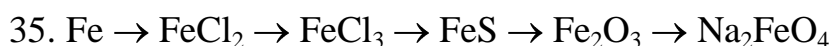
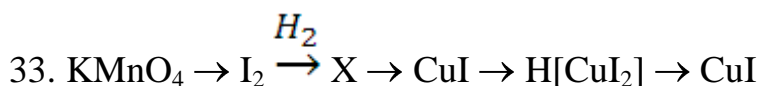
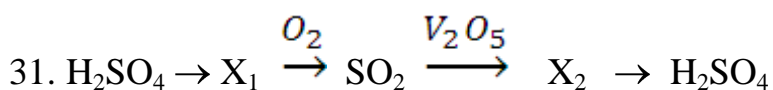
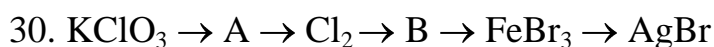
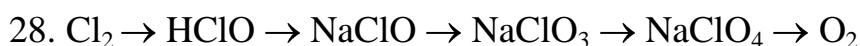
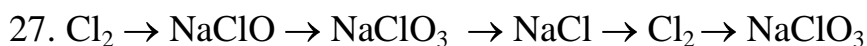
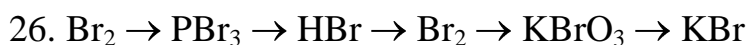
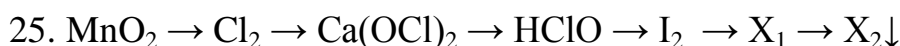
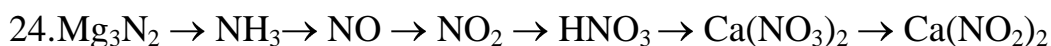
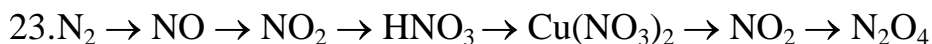
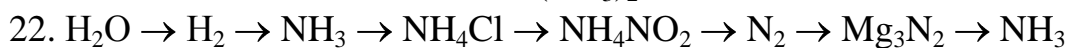
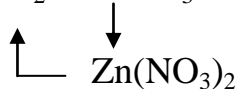
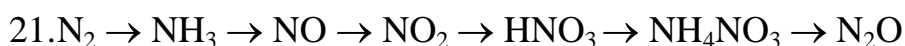
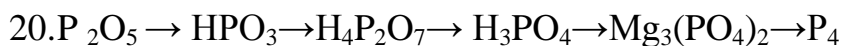
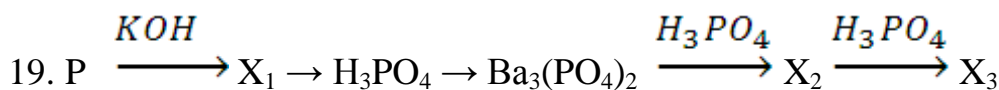
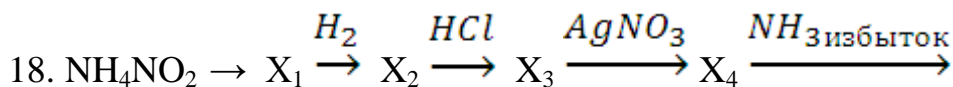
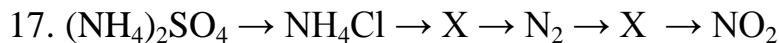
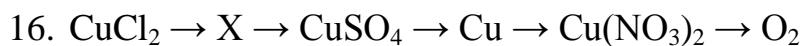
65. Напишите уравнение реакции и подсчитайте сумму коэффициентов в левой части уравнения:



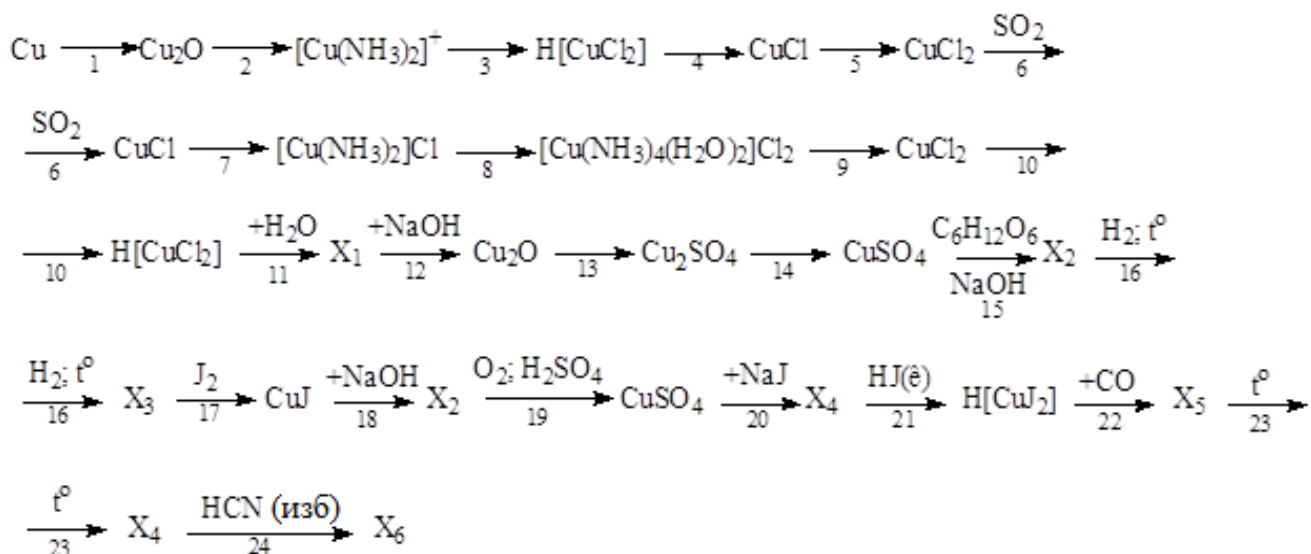
ПРИЛОЖЕНИЯ

Осуществить превращения:

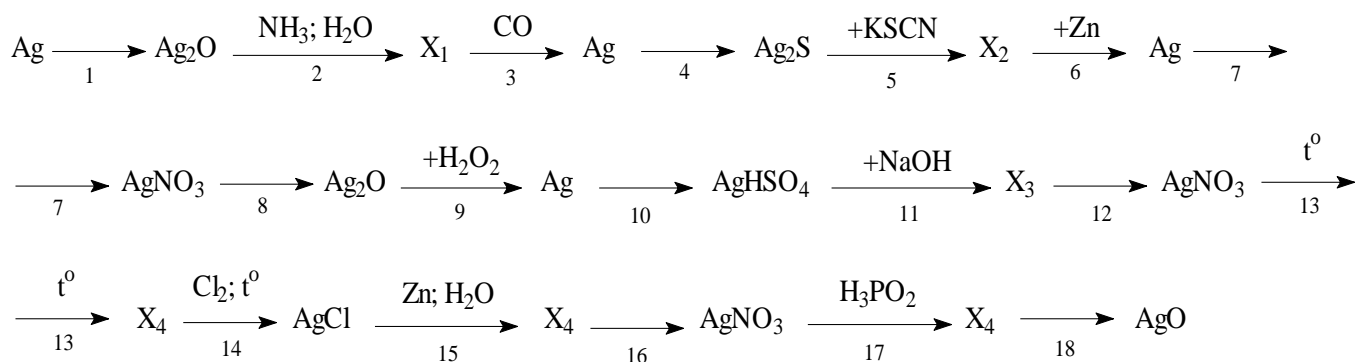
1. $\text{Al} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{AlCl}_3 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{раствор}} \text{X}_1 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
2. $\text{SO}_2 \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OH})_2}$
3. $\text{Zn} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow (\text{ZnOH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
4. $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{X} \rightarrow \text{CrCl}_3 \rightarrow \text{X}$
5. $\text{HCl} \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{KClO}_3 \rightarrow \text{X}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \xrightarrow{\text{V}_2\text{O}_5} \text{X}_3$
6. $\text{P} \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{X}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
7. $\text{P} \rightarrow \text{X}_1 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HPO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, t} \text{X}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
8. $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{KClO} \rightarrow \text{I}_2 \rightarrow \text{X}_2 \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
9. $\text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{X}_1 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{X}_2 \xrightarrow{\text{KOH}}$
10. $\text{X}_1 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{X}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KHCO}_3 \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OH})_2}$
11. $\text{Cu} \rightarrow \text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{KI}}$
12. $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_3 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}} \text{X}_1 \text{ (простое вещество)} \rightarrow \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{KOH}} \text{X}_2 \rightarrow \text{O}_2$
13. $\text{Si} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{X}_2 \xrightarrow{t} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{CaCl}_2} \text{X}_4$
14. $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$
15. $\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{KOH} \text{сплавление}} \text{X}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$



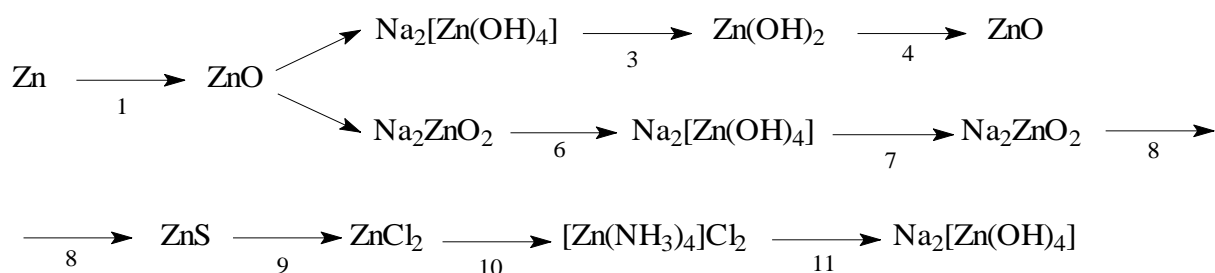
Cu

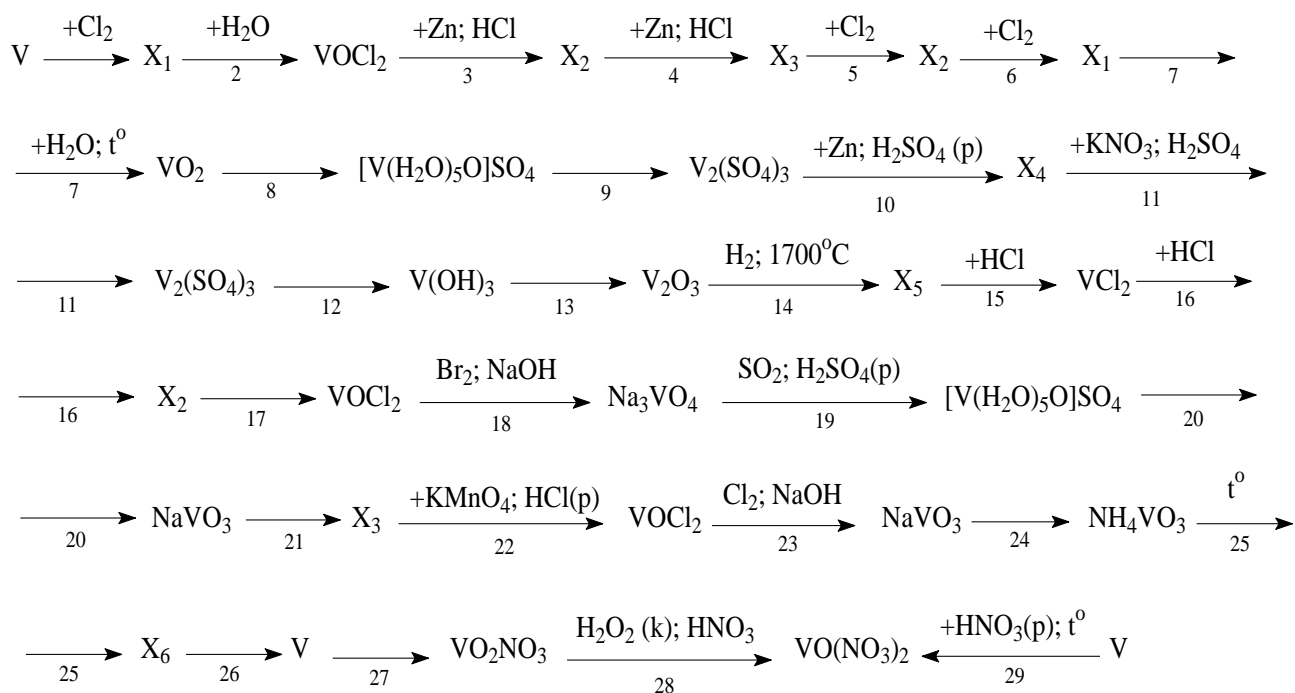
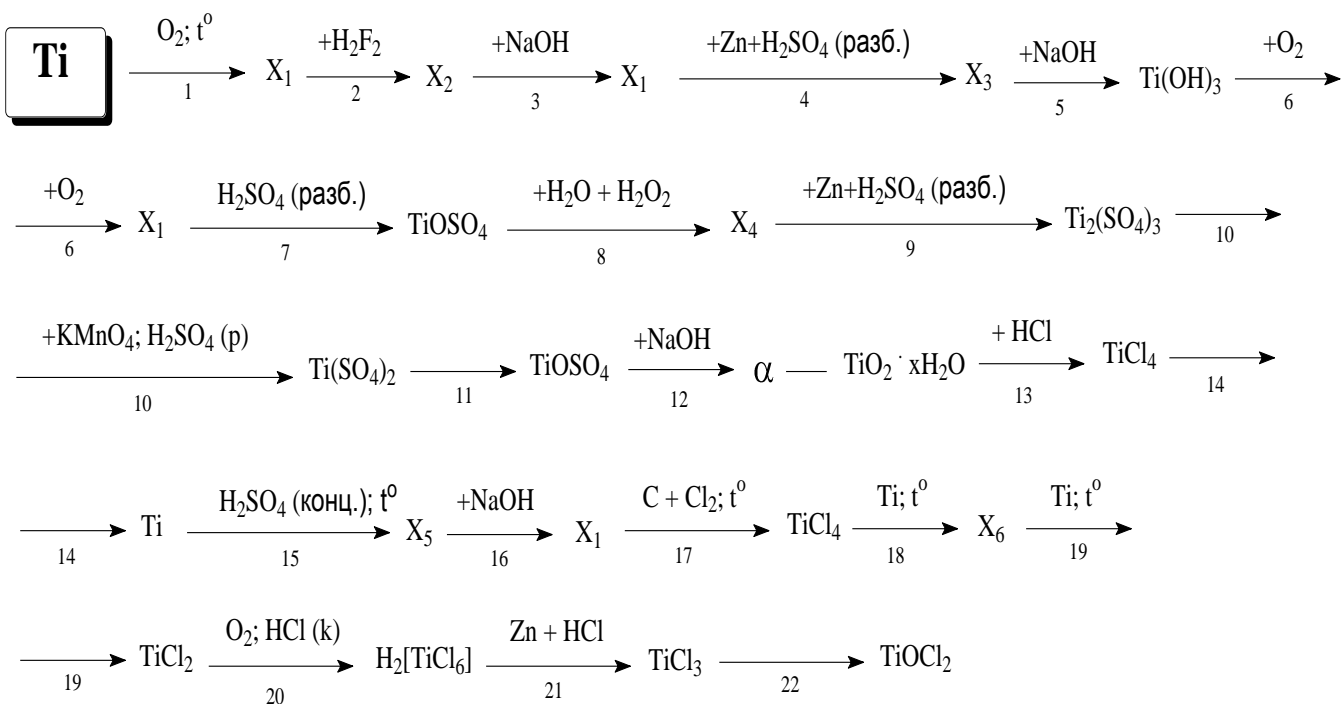


Ag

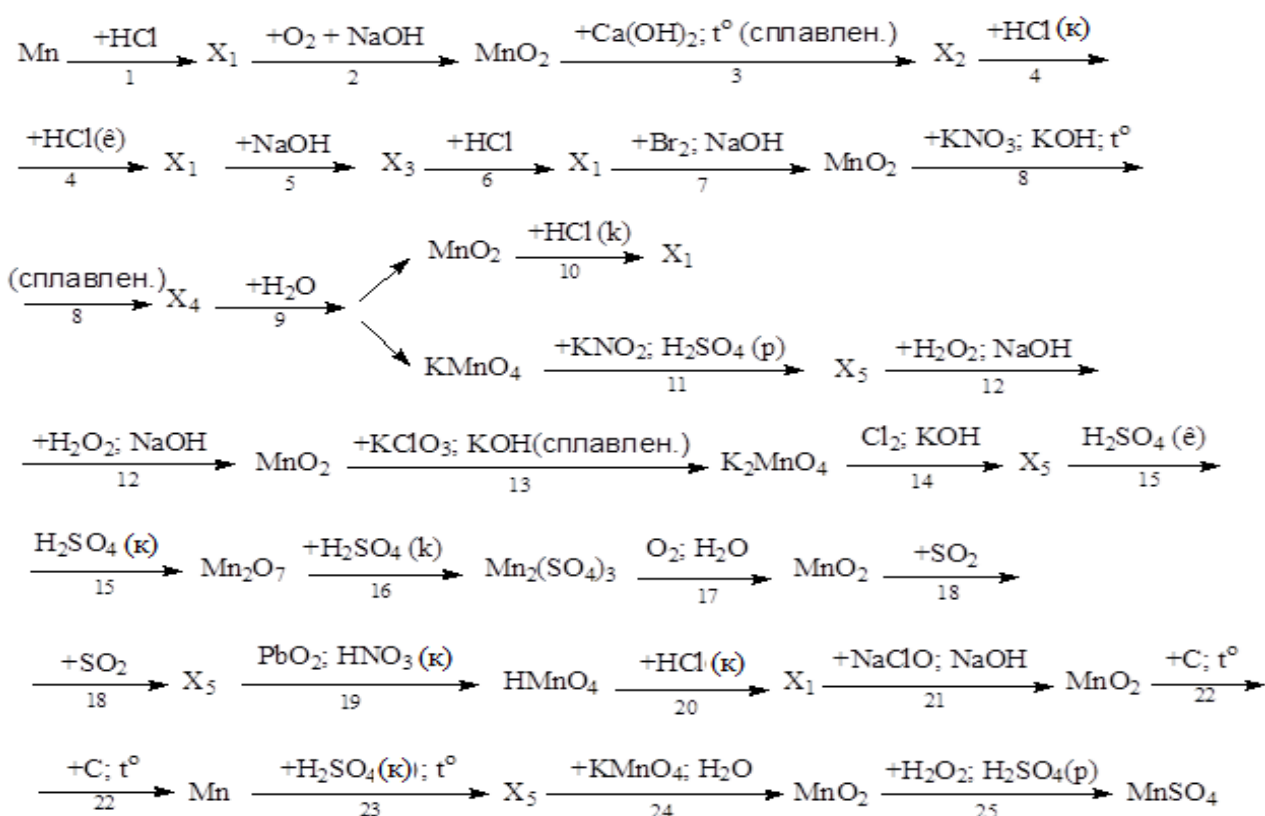


Zn

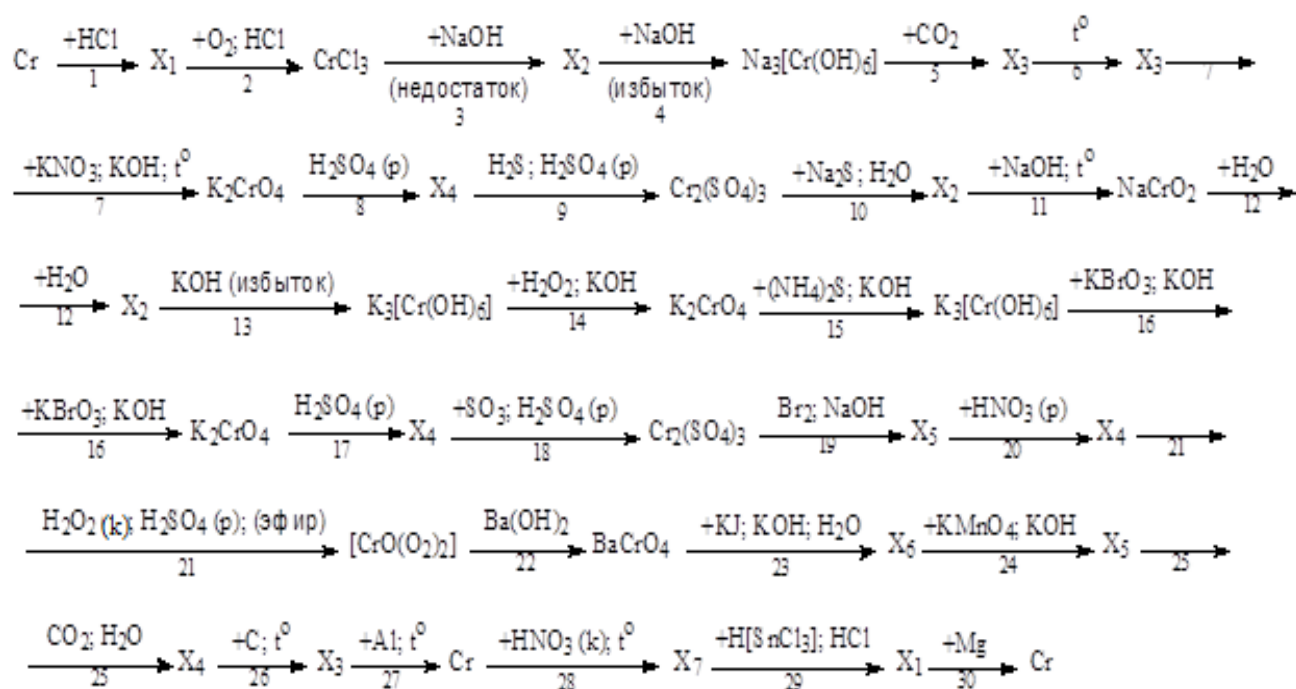




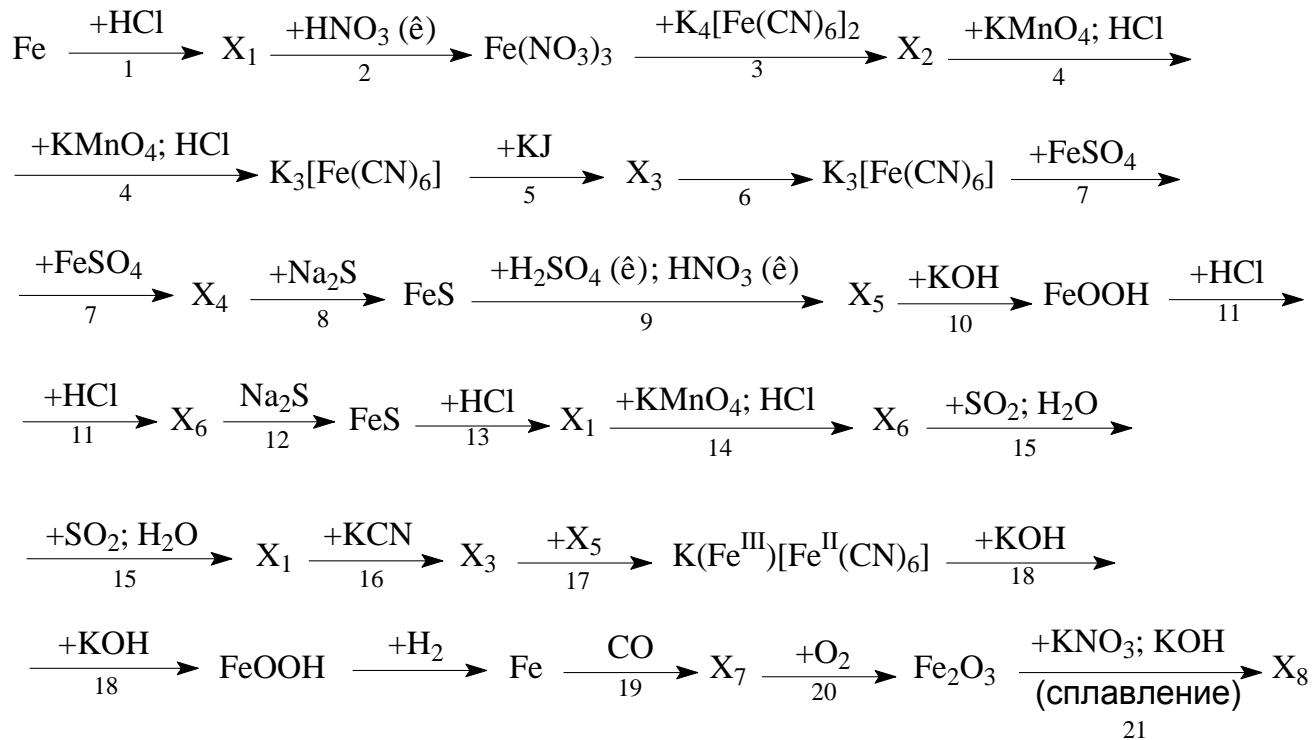
Mn



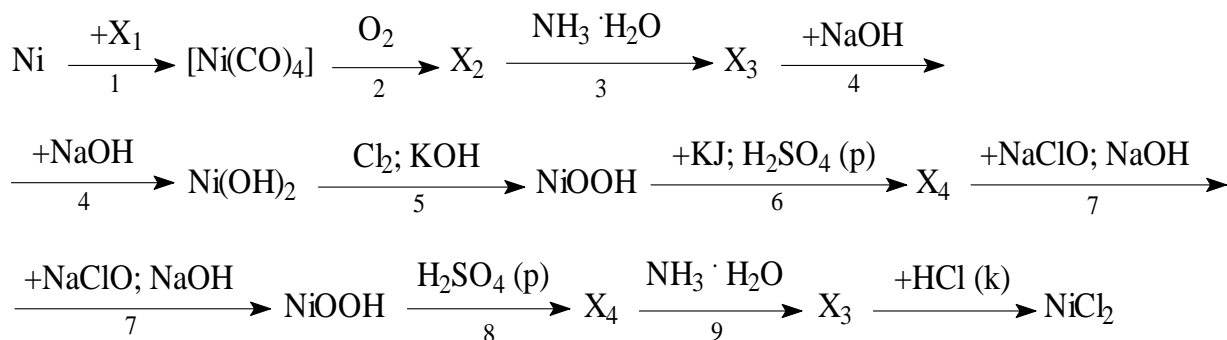
Cr



Fe



Ni



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА													VII (H)		VIII		IX																																																																																																																																																																																										
I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX																																																																																																																																																																																											
1	H ВОДОРОД 1,00794	2	He ГЕЛИЙ 4,002602	3	Li ЛИТИЙ 6,941	4	Be БЕРИЛЛИЙ 9,012182	5	B БОР 10,811	6	C УГЛЕРОД 12,011	7	N АЗОТ 14,00674	8	O КИСЛОРОД 15,9994	9	F ФТОР 18,9984032	10	Ne НЕОН 20,1797	11	Na НАТРИЙ 22,989768	12	Mg МАГНИЙ 24,3050	13	Al АЛЮМИНИЙ 26,981539	14	Si КРЕМНИЙ 28,0855	15	P ФОСФОР 30,973762	16	S СЕРА 32,066	17	Cl ХЛОР 35,4527	18	Ar АРГОН 39,948	19	K КАЛИЙ 39,0983	20	Ca КАЛЬЦИЙ 40,078	21	Sc СКАНДИЙ 44,955910	22	Ti ТИТАН 47,88	23	V ВАНАДИЙ 50,9415	24	Cr ХРОМ 51,9961	25	Mn МАРГАНЕЦ 54,93805	26	Fe ЖЕЛЕЗО 55,847	27	Co КОБАЛЬТ 58,93320	28	Ni НИКЕЛЬ 58,69																																																																																																																																																				
29	Cu МЕДЬ 63,546	30	Zn ЦИНК 65,39	31	Ga ГАЛЛИЙ 69,723	32	Ge ГЕРМАНИЙ 72,61	33	As МЫШЬЯК 74,92159	34	Se СЕЛЕН 78,96	35	Br БРОМ 79,904	36	Kr КРИПТОН 83,80	37	Rb РУБИДИЙ 85,4678	38	Sr СТРОНЦИЙ 87,62	39	Y ИТРИЙ 88,90585	40	Zr ЦИРКОНИЙ 91,224	41	Nb НИОБИЙ 92,90638	42	Mo МОЛИБДЕН 95,94	43	Tc ТЕХНЕЦИЙ 97,9072	44	Ru РУТЕНИЙ 101,07	45	Rh РОДИЙ 102,90550	46	Pd ПАЛЛАДИЙ 106,42	47	Ag СЕРЕБРО 107,8682	48	Cd КАДМИЙ 112,411	49	In ИНДИЙ 114,82	50	Sn ОЛОВО 118,710	51	Sb СУРЬМА 121,75	52	Te ТЕЛУР 127,60	53	I ЙОД 126,90447	54	Xe КСЕНОН 131,29	55	Cs ЦЕЗИЙ 132,90543	56	Ba БАРИЙ 137,327	57	La ЛАНТАН 138,81	58	Ce ЦЕРИЙ 140,115	59	Pr ПРАЗЕОДИМ 140,90765	60	Nd НЕОДИМ 144,24	61	Pm ПРОМЕТИЙ 144,9127	62	Sm САМАРИЙ 150,36	63	Gd ГАДОЛИНИЙ 151,965	64	Tb ТЕБЕРИЙ 158,92534	65	Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50	66	Ho ГОЛЬМИЙ 164,93032	67	Er ЭРБИЙ 167,26	68	Tm ТУЛИЙ 168,93421	69	Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	70	Lu ЛУТЕЦИЙ 174,967	71	Hf ГАФНИЙ 178,49	72	Ta ТАНТАЛ 180,9479	73	W ВОЛЬФРАМ 183,85	74	Re РЕНИЙ 186,207	75	Os ОСМИЙ 190,2	76	Ir ИРИДИЙ 192,22	77	Pt ПЛАТИНА 195,08	78	Au ЗОЛОТО 196,96654	79	Hg РУТУТЬ 200,59	80	Tl ТАЛЛИЙ 204,3833	81	Pb СВИНЕЦ 207,2	82	Bi ВИСМУТ 208,98037	83	Po ПОЛОНИЙ 209	84	At АСТАТ 209,9871	85	Rn РАДОН 222,0176	86	Fr ФРАНЦИЙ 223,0197	87	Ra РАДИЙ 226,0254	88	Ac АКТИНИЙ 227,0278	89	Th ТОРИЙ 232,0381	90	Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,0358	91	U УРАН 238,0289	92	Np НЕПТУНИЙ 237,0482	93	Pu ПУТОНИЙ 244,0642	94	Am АМЕРИЦИЙ 243,0614	95	Cm КЮРИЙ 247,0703	96	Bk БЕРКЛИЙ 247,0703	97	Cf КАЛИФОРНИЙ 251,08	98	Es ЭЙНШТЕЙНИЙ 252,083	99	Fm ФЕРМИЙ 257,0951	100	Md МЕНДЕЛЕВИЙ 258,10	101	No НОБЕЛИЙ 259,1009	102	Lr ЛОУРЕНСИЙ 260,105	103	Th ТОРИЙ 232,0381	104	Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,0358	105	U УРАН 238,0289	106	Np НЕПТУНИЙ 237,0482	107	Pu ПУТОНИЙ 244,0642	108	Am АМЕРИЦИЙ 243,0614	109	Cm КЮРИЙ 247,0703	110	Bk БЕРКЛИЙ 247,0703	111	Cf КАЛИФОРНИЙ 251,08	112	Es ЭЙНШТЕЙНИЙ 252,083	113	Fm ФЕРМИЙ 257,0951	114	Md МЕНДЕЛЕВИЙ 258,10	115	No НОБЕЛИЙ 259,1009	116	Lr ЛОУРЕНСИЙ 260,105	117	Th ТОРИЙ 232,0381	118	Pa ПРОТАКТИНИЙ 231,0358	119	U УРАН 238,0289	120	Np НЕПТУНИЙ 237,0482	121	Pu ПУТОНИЙ 244,0642	122	Am АМЕРИЦИЙ 243,0614	123	Cm КЮРИЙ 247,0703	124	Bk БЕРКЛИЙ 247,0703	125	Cf КАЛИФОРНИЙ 251,08	126	Es ЭЙНШТЕЙНИЙ 252,083	127	Fm ФЕРМИЙ 257,0951	128	Md МЕНДЕЛЕВИЙ 258,10	129	No НОБЕЛИЙ 259,1009	130	Lr ЛОУРЕНСИЙ 260,105



Периодический закон
открыт
Д.И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ
в 1869 году

Относительные
атомные массы приведены
по международной таблице
1965 года

**Стандартные электродные потенциалы
металлов, $E^\circ(\text{В})$ при $T=298\text{ К}$**

Электрод	Электродный процесс		E°
Li / Li^+	\downarrow окислительная активность иона возрастает \downarrow	$\text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}$	-3,02
$\text{Ca} / \text{Ca}^{2+}$		$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,84
$\text{Mg} / \text{Mg}^{2+}$		$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,38
$\text{Be} / \text{Be}^{2+}$		$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Be}$	-1,97
$\text{Al} / \text{Al}^{3+}$		$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Al}$	-1,66
$\text{Ti} / \text{Ti}^{3+}$		$\text{Ti}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Ti}$	-1,23
$\text{Mn} / \text{Mn}^{2+}$		$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,05
$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$		$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr} / \text{Cr}^{3+}$		$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}$		$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd} / \text{Cd}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
Tl / Tl^+		$\text{Tl}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Tl}$	-0,33
$\text{Co} / \text{Co}^{2+}$		$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Co}$	-0,27
$\text{Ni} / \text{Ni}^{2+}$		$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Mo} / \text{Mo}^{3+}$		$\text{Mo}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Mo}$	-0,20
$\text{Sn} / \text{Sn}^{2+}$		$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
W / W^{3+}		$\text{W}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{W}$	-0,05
$\text{H}_2 / 2\text{H}^+$		$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Sb} / \text{Sb}^{3+}$		$\text{Sb}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Sb}$	+0,20
$\text{Bi} / \text{Bi}^{3+}$		$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Bi}$	+0,23
$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$	\uparrow восстановительная активность атома возрастает \uparrow	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,34
Ag / Ag^+		$\text{Ag}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Hg} / \text{Hg}^{2+}$		$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg}$	+0,85
$\text{Pd} / \text{Pd}^{2+}$		$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pd}$	+0,99
$\text{Pt} / \text{Pt}^{2+}$	\uparrow	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1,19
Au / Au^+		$\text{Au}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Au}$	+1,50

Стандартные электродные потенциалы

	Процесс	E° , В
1	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87
2	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
3	$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	+1,50
4	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,36
5	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
6	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
7	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,23
8	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,07
9	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0,96
10	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
11	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0,815
12	$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	+0,80
13	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,77
14	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$	+0,63
15	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
16	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,56
17	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,54
18	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	+0,36
19	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	+0,31
20	$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	+0,26
21	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O$	+0,17
22	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,000
23	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \quad pH=7$	-0,41
24	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \quad pH=9$	-0,53
25	$[Pb(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Pb^0 + 4OH^-$	-0,54
26	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \quad pH=14$	-0,83
27	$NO_3^- + H_2O + e^- = NO_2 + 2OH^-$	-0,86
28	$[Sn(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Sn^0 + 4OH^-$	-0,91
29	$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Zn^0 + 4OH^-$	-1,22
30	$[Al(OH)_4]^- + 3e^- = Al^0 + 4OH^-$	-2,35
31	$[Be(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Be^0 + 4OH^-$	-2,55

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка, Н. Л. Общая химия: учебник для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова .— 18-е изд., перераб. и доп .— Москва: Юрайт, 2011 .— 899 с.
2. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебно-практическое пособие для бакалавров / Н. Л. Глинка; под ред. А. В. Бабкова; В. А. Попкова .— 14-е изд. — Москва: Юрайт, 2014 .— 237 с.
3. Ардашникова, Е. И. Сборник задач по неорганической химии : учеб. пособие для вузов/ Е. И. Ардашникова, Г. Н. Мазо, М. Е. Тамм; под ред. Ю. Д. Третьякова.— М.: Академия, 2008.— 208 с.: ил.
4. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Н.С.Ахметов .- 7-е изд., стер. — М.: Высш. шк., 2006 .— 743с.: ил.
5. Коровин Н.В. Общая химия: учебник для вузов / Н. В. Коровин .— 10-е изд., доп. — М.: Высш. шк., 2008. — 557с.