

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

Н.Н. Ясинская, Е.П. Попко

ХИМИЯ

Лабораторный практикум для студентов специальности
1-25 01 09 «Товароведение и экспертиза товаров»

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано

*Учебно-методическим объединением в сфере высшего образования
Республики Беларусь по экономическому образованию в качестве
учебно-методического пособия для студентов учреждений высшего
образования, обучающихся по специальности 1-25 01 09
«Товароведение и экспертиза товаров»*

Витебск
2023

УДК 54
ББК 24
Х 46

Рецензенты:

кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой
«Органическая химия» учреждения образования «Витебский
государственный медицинский университет» Степин С.Г.;

кафедра товароведения учреждения образования «Белорусский торгово-
экономический университет потребительской кооперации» (доктор
технических наук, профессор кафедры товароведения Сыцко В.Е.)

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским
советом УО «ВГТУ», протокол № 10 от 29.06.2023.

Х 46 **Химия:** лабораторный практикум : учебно-методическое пособие /
сост. Н. Н. Ясинская, Е. П. Попко. – Витебск : УО «ВГТУ», 2023. – 237 с.
ISBN 978-985-481-746-0

Лабораторный практикум содержит необходимый теоретический материал по
каждой теме, задания для лабораторных работ и примеры их выполнения,
необходимые справочные материалы для студентов специальности 1-25 01 09
«Товароведение и экспертиза товаров».

Лабораторный практикум составлен на основе учебной программы по курсу
«Химия».

УДК 54
ББК 24

ISBN 978-985-481-746-0

© УО «ВГТУ», 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
РАЗДЕЛ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ	8
Тема 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ.....	8
Задания предлабораторного контроля.....	12
Лабораторная работа «Определение эквивалентной массы металла»	13
Тема 1.2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	16
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	16
1.2.1 Химическая кинетика.....	16
Задания предлабораторного контроля.....	19
Лабораторная работа «Скорость химических реакций».....	20
1.2.2 Химическое равновесие	23
Задания предлабораторного контроля.....	26
Лабораторная работа «Химическое равновесие и условия его смещения».....	27
Тема 1.3. РАСТВОРЫ	29
1.3.1 Растворы неэлектролитов	29
Задания предлабораторного контроля.....	32
Лабораторная работа «Приготовление растворов заданной концентрации»	33
1.3.2 Растворы электролитов	38
Задания предлабораторного контроля.....	41
Лабораторная работа «Электролитическая диссоциация».....	42
1.3.3 Производство растворимости. Водородный показатель. Гидролиз солей.....	44
Задания предлабораторного контроля.....	49
Лабораторная работа «Гидролиз солей»	50
Тема 1.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.....	52
1.4.1 Окислительно-восстановительные реакции.....	52
Задания предлабораторного контроля.....	54
Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»	55
1.4.2 Электрохимические процессы. Гальванический элемент	57
Задания предлабораторного контроля.....	59
Лабораторная работа «Гальванический элемент».....	60
1.4.3 Коррозия металлов.....	61
Задания предлабораторного контроля.....	65
Лабораторная работа «Коррозия металлов»	66
1.4.4 Электролиз.....	68
Задания предлабораторного контроля.....	73
Лабораторная работа «Электролиз растворов»	74
Тема 1.5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	75
Задания предлабораторного контроля.....	80
Лабораторная работа «Комплексные соединения»	81

Тема 1.6. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	83
РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	89
Тема 2.1. МЕТАЛЛЫ I–III ГРУПП И ИХ СОЕДИНЕНИЯ.....	89
Задания предлабораторного контроля.....	93
Лабораторная работа «Металлы I–III групп периодической системы и их соединения»	94
Тема 2.2. МЕТАЛЛЫ ЖЕЛЕЗО, ХРОМ, МАРГАНЕЦ.....	95
Задания предлабораторного контроля.....	100
Лабораторная работа «Железо, хром, марганец и их соединения».....	101
РАЗДЕЛ III. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	105
Тема 3.1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	105
Лабораторная работа «Качественный анализ»	109
Тема 3.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	112
Задания предлабораторного контроля.....	122
Лабораторная работа «Определение кристаллизационной воды в хлориде бария».....	122
Лабораторная работа «Определение содержания щелочи в растворе» .	124
Лабораторная работа «Определение жёсткости воды»	127
Лабораторная работа «Перманганатометрия».....	130
РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	133
Тема 4.1. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	133
Задания предлабораторного контроля.....	144
Тема 4.2. УГЛЕВОДОРОДЫ	144
4.2.1 Алканы	144
Задания предлабораторного контроля.....	147
Лабораторная работа «Получение и реакционная способность алканов»	148
4.2.2 Этиленовые и диеновые углеводороды.....	148
Задания предлабораторного контроля.....	152
Лабораторная работа «Получение и реакционная способность алкенов»	153
4.2.3 Ацетиленовые углеводороды	154
Задания предлабораторного контроля.....	156
Лабораторная работа «Получение и реакционная способность алкинов».....	157
Тема 4.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	158
Задания предлабораторного контроля.....	163
Лабораторная работа «Реакционная способность ароматических углеводородов»	163
Тема 4.4. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	165
4.4.1 Одно и многоатомные спирты.....	169

Задания предлабораторного контроля.....	169
Лабораторная работа «Реакционная способность спиртов»	170
4.4.2 Фенолы. Ароматические спирты.....	172
Задания предлабораторного контроля.....	175
Лабораторная работа «Реакционная способность фенола. Качественные реакции на фенолы»	175
4.4.3 Альдегиды и кетоны	176
Задания предлабораторного контроля.....	183
Лабораторная работа «Реакционная способность альдегидов и кетонов»	184
4.4.4 Карбоновые кислоты и их производные	185
Задания предлабораторного контроля.....	188
Лабораторная работа «Реакционная способность карбоновых кислот»	189
4.4.5 Оксикислоты	191
Задания предлабораторного контроля.....	195
Лабораторная работа «Реакционная способность гидроксикислот».....	195
Тема 4.5. УГЛЕВОДЫ.....	197
4.5.1 Моносахариды.....	197
Задания предлабораторного контроля.....	202
Лабораторная работа «Реакционная способность моносахаридов».....	202
4.5.2 Ди- и полисахариды.....	203
Задания предлабораторного контроля.....	207
Лабораторная работа «Реакционная способность ди- и полисахаридов».....	208
Тема 4.6. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	210
4.6.1 Азотсодержащие соединения жирного ряда.....	211
Задания предлабораторного контроля.....	215
Лабораторная работа «Химические свойства мочевины и α -аминокислот»	216
4.6.2 Азотсодержащие соединения ароматического ряда	217
Задания предлабораторного контроля.....	221
Лабораторная работа «Реакционная способность ароматических аминов»	222
4.6.3 Диазо- и азосоединения.....	223
Задания предлабораторного контроля.....	226
Лабораторная работа «Получение солей диазония и изучение их реакционной способности».....	226

1.6.4 Красители.....	228
Задания предлабораторного контроля.....	229
Лабораторная работа «Азокрасители»	229
ЛИТЕРАТУРА.....	231
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	232
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	233
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	234
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	235
ПРИЛОЖЕНИЕ Д.....	235
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	236

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий лабораторный практикум составлен в соответствии с учебной программой по дисциплине «Химия» для специальности 1-25 01 09 «Товароведение и экспертиза товаров».

Для лучшего сочетания теории и практики к лабораторному занятию необходима подготовка. В данное методическое пособие включены теоретические вопросы курса, лабораторные работы, разобранные примеры решения задач, а также справочные материалы. Лабораторный практикум будет полезен для подготовки к лабораторным занятиям и выполнению проверочных контрольных мероприятий – тестов, контрольных работ, экзамена.

Выполнение лабораторных работ позволяет закрепить теоретические знания, приобрести экспериментальные навыки, умения пользоваться приборами, соблюдать правила техники безопасности, составлять таблицы, строить графики и т.д.

Лабораторный практикум по курсу «Химия» содержит методики доступных и легко воспроизводимых опытов в химической лаборатории, которые позволяют ознакомиться с важнейшими классами веществ, способами их получения, химическими свойствами, методиками анализа. Целью курса является формирование системных знаний о закономерностях химического поведения важнейших классов веществ в зависимости от их строения и умение прогнозировать свойства отдельных представителей этих классов, необходимые для решения возникающих химических проблем в технологических процессах.

РАЗДЕЛ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Тема 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра и электронной оболочкой.

Атом – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного атомного ядра и отрицательно заряженных электронов (суммарный заряд которых равен нулю).

Ионы – заряженные частицы, состоящие из отдельных атомов или групп химически связанных атомов, имеющих избыток или недостаток электронов.

Молекула – наименьшая частица вещества, которая несет её химические свойства.

Вещество – совокупность атомов или молекул одного вида, которая дает возможность определять как химические, так и физические свойства.

Исходя из состава молекул, вещества делятся на простые и сложные. *Простые* вещества – вещества, молекулы которых состоят из атомов одного вида (атомов одного элемента). В химических реакциях они не могут разлагаться с образованием других веществ. В свою очередь, простые вещества делятся на две большие группы: металлы и неметаллы. *Сложные* вещества подразделяются на четыре класса: оксиды, основания, кислоты и соли.

Оксиды – это бинарные соединения, т.е. соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления минус 2.

Кислоты – это соединения, молекулы которых состоят из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка, и диссоциирующие в водных растворах с отщеплением ионов водорода H^+ .

Основания – это соединения, состоящие из атомов (ионов) металла и гидроксогрупп OH и диссоциирующие в водных растворах на катионы металла и гидроксид-ионы OH^- .

Соли – это соединения, состоящие из катионов металла (аммония и др.) и анионов кислотного остатка и диссоциирующие в водных растворах на эти катионы и анионы.

Раздел химии, в котором рассматриваются количественный состав веществ и количественные соотношения (массовые или объёмные) между реагирующими веществами, называется стехиометрией.

Стехиометрические расчёты базируются на трёх основных законах:

- 1) сохранения массы веществ;
- 2) постоянства состава химических соединений;
- 3) эквивалентов.

Одним из важнейших химических понятий, на котором основываются стехиометрические расчёты, является *количество* вещества. Количество некоторого вещества X обозначается $n(X)$. Основной единицей измерения количества вещества является *моль*.

Моль – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, радикалов, эквивалентов), сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

$$n(x) = \frac{m(x)}{M(x)}; \quad n(x) = \frac{N(x)}{N_A}; \quad n_{(\text{ГАЗА})} = \frac{V(x)}{Vm}. \quad (1.1)$$

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Молярная масса эквивалента (эквивалентная масса) – это масса одного моля эквивалентов.

Для расчета молярной массы эквивалента вещества можно использовать следующие формулы:

1. Для простого вещества:

$$M_э = \frac{M_A}{B} \quad (1.2)$$

где M_A – молярная масса атомов данного вещества; B – валентность атома, например, $M_э(\text{Al}) = 27/3 = 9 \text{ г/моль}$.

2. Для сложного вещества:

$$M_э = M / B \cdot n \quad (1.3)$$

где B – валентность функциональной группы; n – число функциональных групп в формуле молекулы вещества.

Для кислот функциональной группой является ион водорода, для оснований – ион гидроксила, для солей – ион металла, для оксидов – оксидообразующий элемент.

$$M_э \text{ кислоты} = M_{\text{кислоты}} / \text{основность кислоты} \quad (1.4)$$

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

Например, $M_э(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$.

$$M_{\text{э основания}} = M_{\text{основания}} / \text{кислотность основания} \quad (1.5)$$

Кислотность основания определяется числом протонов, присоединяемых молекулой основания при взаимодействии его с кислотой.

Например, $M_{\text{э}}(\text{NaOH}) = 40/1 = 40 \text{ г/моль}$.

$$M_{\text{э соли}} = M_{\text{соли}} / (\text{число атомов металла} \cdot \text{валентность металла}) \quad (1.6)$$

Например, $M_{\text{э}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342/(2 \cdot 3) = 57 \text{ г/моль}$.

$$M_{\text{э оксида}} = M_{\text{оксида}} / (\text{число атомов оксидообразующего элемента} \cdot \text{валентность элемента}) \quad (1.7)$$

Например, $M_{\text{э}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102/(2 \cdot 3) = 17 \text{ г/моль}$.

В общем случае молярная масса эквивалента химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

Закон эквивалентов – массы участвующих в реакции веществ пропорциональны их молярным массам эквивалента:

$$m_1 / m_2 = M_{\text{э1}} / M_{\text{э2}} \quad (1.8)$$

Для реагирующих веществ, находящихся в растворе, закон эквивалентов записывают следующим образом:

$$C_{\text{н1}} \cdot V_1 = C_{\text{н2}} \cdot V_2 \quad (1.9)$$

где $C_{\text{н1}}$, $C_{\text{н2}}$ – нормальные концентрации или молярные концентрации эквивалента первого и второго растворов, моль/дм³; V_1 и V_2 – объемы реагирующих растворов, дм³.

Закон постоянства состава – каждое химическое соединение имеет определённый и постоянный качественный и количественный состав, не зависящий от способа его получения. (Ж.Л. Пруст, 1808 г.)

Количественный состав вещества выражают с помощью массовой доли или процентного содержания:

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m} \cdot 100\% \quad (1.10)$$

Закон сохранения массы веществ – масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции. (М.В. Ломоносов, 1748 г.; А.Л. Лавуазье, 1789 г.)

Расчеты с участием газообразных веществ основаны на следующих законах:

Закон объемных отношений (закон Гей-Люссака) – объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа.

Закон парциальных давлений (закон Дальтона) – давление смеси газов, химически не взаимодействующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

Закон Авогадро (1811 г.) – в равных объемах любых газов, взятых при одной и той же температуре и при одинаковом давлении, содержится одно и то же число молекул.

Постоянная Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число структурных единиц в одном моле вещества.

Следствия из закона Авогадро:

а) при определенных температуре и давлении 1 моль любого вещества в газообразном состоянии занимает один и тот же объём;

б) при **н.у.** (273,15 К и 101,325 кПа) молярный объём (V_M) любого газа равен 22,4 дм³.

Если закон Авогадро применим только для газов, то число Авогадро имеет универсальный характер для любого агрегатного состояния вещества.

Относительная плотность газа – число, показывающее, во сколько раз масса одного газа больше или меньше массы такого же объёма другого газа:

$$D = \frac{M_1}{M_2} \quad (1.11)$$

где D – относительная плотность одного газа по другому.

Обычно плотность газа определяют по отношению к самому легкому газу – водороду ($M(\text{H}_2) = 2$ г/моль) или воздуху, молярная масса которого равна 29 г/моль:

$$D_{\text{H}_2}(X) = \frac{M(X)}{2}; \quad D_{\text{возд.}}(X) = \frac{M(X)}{29}$$

Если вычисления основных параметров системы проводят при условиях, отличных от нормальных, то используют **уравнение Менделеева – Клапейрона**:

$$pV = m \frac{RT}{M} \quad \text{или} \quad pV = nRT \quad (1.12)$$

где p , V , T , M , m , n – давление, объем, абсолютная температура, молярная масса, масса, количество вещества газа, соответственно; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)).

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Назовите соединения и вычислите массовые доли элементов в указанных веществах.

Вариант	Соединение	Вариант	Соединение
1	2	3	4
1	K ₂ SO ₄	12	Na ₄ SiO ₄
2	Na ₄ P ₂ O ₇	13	K ₂ Cr ₂ O ₇
3	CaSO ₄ ·2H ₂ O	14	SnSO ₄
4	KClO ₃	15	MgCO ₃ · CaCO ₃
5	Ca ₃ (PO ₄) ₂	16	KMnO ₄
6	Mg(OH) ₂	17	Fe(NO ₃) ₃
7	(FeOH) ₂ SO ₄	18	2CaSO ₄ ·H ₂ O
8	K ₂ SO ₄ · 2MgSO ₄	19	(NH ₄) ₂ HPO ₄
9	Co ₂ SiO ₄	20	KAl(SO ₄) ₂
10	MgCO ₃	21	Ca(OH) ₂
11	Al(OH) ₂ Cl	22	Mg(HCO ₃) ₂

Задание 2. Рассчитайте молярные массы эквивалентов соединений и образующих их элементов.

Вариант	Вещество	Вариант	Вещество
1	Оксид железа (II)	12	Оксид марганца (IV)
2	Оксид хлора (V)	13	Бромид железа (III)
3	Сульфид серебра	14	Оксид кремния (IV)
4	Оксид кальция	15	Иодид хрома (II)
5	Оксид фосфора (V)	16	Оксид углерода (IV)
6	Сульфат кальция	17	Азотная кислота
7	Фосфат натрия	18	Сульфид меди (II)
8	Хлорид алюминия	19	Оксид азота (IV)
9	Оксид серы (VI)	20	Хлорид фосфора (V)
10	Сульфит меди (II)	21	Хлорид фосфора (III)
11	Гидроксид алюминия	22	Оксид хлора (VII)

Задание 3. Вычислите молярную массу эквивалента металла, если:

1) на сжигание 48,56 г Me было израсходовано 12,5 дм³ воздуха (н.у.). Объёмная доля кислорода в воздухе равна 21 %;

2) при нагревании на воздухе 2,04 г этого Me было получено 2,84 г его оксида;

- 3) при восстановлении водородом 9,11 г оксида этого Me до чистого Me было получено 3,24 г воды;
- 4) сульфид этого Me содержит 46,21 % серы;
- 5) хлорид этого Me содержит 44,8 % хлора;
- 6) 0,493 г хлорида этого Me после обработки нитратом серебра образовали 0,861 г хлорида серебра;
- 7) при восстановлении 8,0 г оксида этого Me алюминием получено 5,1 г оксида алюминия;
- 8) на нейтрализацию 8,55 г гидроксида этого Me пошло 4,9 г серной кислоты;
- 9) 0,467 г этого Me вытеснили из соляной кислоты 174 см³ водорода при 20 °С и 100 кПа;
- 10) 1,444 г этого Me взаимодействует с хлором, занимающим объём 336 см³ при 37 °С и 98 кПа;
- 11) 1,98 г Me взаимодействуют с 0,54 г кислорода;
- 12) 0,243 г Me вытеснили из серной кислоты при н.у. 0,224 дм³ водорода;
- 13) бромид этого Me содержит 71,1 % брома;
- 14) при хлорировании 3,46 г Me получено 8,80 г хлорида;
- 15) при окислении 0,456 г этого Me образовалось 1,265 г его оксида;
- 16) 2,317 г Me вытесняет 2,638 г меди из раствора сульфата меди (II);
- 17) для восстановления 0,955 г этого Me из его оксида потребовалось 0,718 г алюминия;
- 18) 0,159 г Me вытеснили всю ртуть из 0,810 г нитрата ртути (II);
- 19) при взаимодействии с кислотой 1,8 г металла вытесняют 2,24 дм³ водорода, измеренного при нормальных условиях;
- 20) 0,192 г оксида некоторого Me содержат 0,064 г кислорода;
- 21) при сгорании Mg массой 4,8 г образовался оксид массой 8,0 г;
- 22) массовая доля кальция в хлориде составляет 36,1 %, эквивалентная масса хлора равна 35,5 г/моль.

Лабораторная работа «Определение эквивалентной массы металла»

Цель работы: ознакомление с понятием эквивалент вещества и методикой расчета молярной массы эквивалентов по закону эквивалентов.

Выполнение работы. Прибор для определения эквивалента металла (рис. 1.1) состоит из штатива (6), на котором с помощью держателя (7)

закреплена бюретка (1), соединенной резиновым шлангом (4) с воронкой большого диаметра (3). Прибор заполнен водой. К бюретке присоединена пробирка (2).

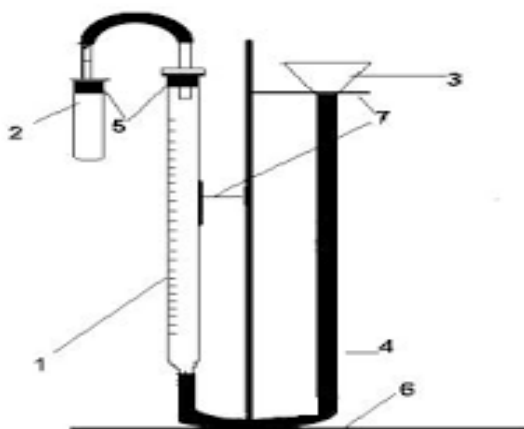


Рисунок 1.1 – Прибор для определения эквивалентной массы металла

Перед выполнением опыта убедитесь в герметичности прибора: плотно присоедините пустую пробирку к пробке (5), соединенной с бюреткой, воронку поднимите на 10–15 см и наблюдайте в течение 1–2 минут за положением уровня воды в бюретке. Если уровень воды остается неизменным, следовательно, прибор герметичен, и можно приступать к выполнению работы.

В пробирку, держа её наклонно, налейте 5–6 см³ 10%-й соляной кислоты так, чтобы одна из внутренних стенок пробирки оставалась сухой. Возьмите навеску металла, предварительно записав ее массу (масса указана в граммах), удалите лишнюю бумагу и, держа пробирку под углом $\sim 45^\circ$, опустите навеску на внутреннюю сухую стенку пробирки. С помощью стеклянной палочки подвиньте ее так, чтобы она была на 2–3 см ниже пробки и не касалась кислоты. Не меняя положения пробирки, аккуратно закройте ее пробкой, и еще раз убедитесь в герметичности прибора. Затем установите воронку так, чтобы уровни воды в воронке и бюретке совпали. Отметьте и запишите положение мениска в бюретке (для того, чтобы правильно снять показания, глаз должен находиться на линии касательной к мениску). Отпустите пробирку, металл из упавшей навески быстро реагирует с кислотой, и выделяющийся водород вытесняет воду из бюретки. После растворения всего металла и остывания реакционной смеси приведите положение воды в бюретке и воронке к одному уровню и отметьте положение мениска в бюретке. Разность двух отсчетов дает объём выделившегося водорода $V(\text{см}^3)$. Отметьте и запишите показания термометра и барометра во время опыта.

Запись данных опыта и расчеты. Результаты измерений запишите по следующей форме:

Масса металла, m , $г$

Начальный уровень воды в бюретке, V_1 , $см^3$

Уровень воды в бюретке после растворения металла, V_2 , $см^3$

Объём выделившегося водорода, $V = V_2 - V_1$, $см^3$

Температура, t , $^{\circ}C$

Абсолютная температура, $T = (t + 273)$, K

Атмосферное давление, P , $мм.рт.ст.$

Давление насыщенного пара при данной температуре,

P_{H_2O} , $мм.рт.ст.$ (см. табл. 1.1).

Парциальное давление водорода, $P_{H_2} = P - P_{H_2O}$, $мм.рт.ст.$

Таблица 1.1 – Давление насыщенного пара при различных температурах

Температура, $^{\circ}C$	Давление пара, $мм.рт.ст.$	Температура, $^{\circ}C$	Давление пара, $мм.рт.ст.$
10	9,2	20	17,53
15	12,79	21	18,65
16	13,63	22	19,83
17	14,53	23	21,09
18	15,48	24	22,38
19	16,48	25	23,75

Приведите объём выделившегося водорода к нормальным условиям по уравнению:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P_{H_2} \cdot V}{T} \quad \text{отсюда} \quad V_0 = \frac{P_{H_2} \cdot V \cdot T_0}{T \cdot P_0}$$

где $T_0 = 273 K$, $P_0 = 760 мм.рт.ст.$

Исходя из закона эквивалентов, определите эквивалентную массу металла:

$$\frac{m}{m_{\text{Э}}} = \frac{V}{V_{\text{Э}}} \quad \text{отсюда} \quad m_{\text{Э}} = \frac{m \cdot V_{\text{Э}}}{V}$$

где $V_{\text{Э}} = 11200 см^3$ – эквивалентный объём водорода.

После вычисления эквивалентной массы металла определите относительную ошибку опыта:

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{|m_{\text{Этеор.}} - m_{\text{Ээкс.}}|}{m_{\text{Этеор.}}} \cdot 100\%$$

Тема 1.2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1.2.1 Химическая кинетика

Различают *гомогенные* и *гетерогенные* химические реакции:

- *гомогенные реакции* протекают в однородной среде во всем объеме системы (это реакции в растворах, в газовой фазе);
- *гетерогенные реакции* протекают в неоднородной среде, на границе раздела фаз (горение твердого или жидкого вещества).

Под скоростью химической реакции понимается число элементарных актов взаимодействия в единицу времени в единице объема (если реакция гомогенная) или число элементарных актов взаимодействия в единицу времени на единицу поверхности раздела фаз (если реакция гетерогенная).

Скорость реакции характеризуют изменением концентрации какого-либо из исходных веществ или конечных продуктов реакции в единицу времени и выражают: для гомогенных реакций – моль/дм³·с (моль/м³·с и т.д.), для гетерогенных – моль/см²·с (моль/м²·с).

$$v = \pm(C_2 - C_1) / (t_2 - t_1) = \pm\Delta C / \Delta t \quad (1.13)$$

Скорость химической реакции зависит от:

- природы реагирующих веществ;
- их концентрации;
- температуры протекания процесса;
- присутствия катализатора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ определяется *законом действующих масс*. Этот закон установлен норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге в 1867 г. Он формулируется следующим образом: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Для химической реакции, протекающей по уравнению, записанному в общем виде: $aA + bB = cC + dD$, математическое выражение закона действующих масс, называемое кинетическим уравнением химической реакции, имеет вид:

$$v = \kappa \times C_A^a \times C_B^b \quad (1.14)$$

где v – скорость химической реакции; C_A, C_B – молярные концентрации реагентов A и B ; a и b – стехиометрические коэффициенты для реагентов A и B в уравнении реакции; k – коэффициент пропорциональности, называемый **константой скорости химической реакции**.

Физический смысл k становится понятным, если принять $C_A = C_B = 1 \text{ моль/дм}^3$, тогда $k = v$ (константа скорости численно равна скорости химической реакции при концентрациях компонентов 1 моль/дм^3), или удельная (единичная) скорость.

Константа скорости химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Для гомогенных газовых систем существует прямо пропорциональная зависимость между концентрацией газов и их парциальным давлением, поэтому выражение закона действующих масс можно записать в виде:

$$v = \kappa \times P_A^a \times P_B^b \quad (1.15)$$

В случае гетерогенных реакций в математическое выражение закона действующих масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Вещества, находящиеся в твердом состоянии, реагируют лишь на поверхности раздела фаз, которая остается неизменной, поэтому концентрация веществ (поверхностная) постоянна и входит в константу скорости.

Например, для реакции горения угля $C_{(тв.)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ закон действующих масс запишется так:

$$v = \kappa' \times C_c \times C_{O_2} = \kappa \times C_{O_2}, \quad (1.16)$$

где $\kappa = \kappa' \times C_c$.

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа и уравнением Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа: при увеличении температуры на каждые 10° скорость химической реакции возрастает в 2–4 раза.

Математически это запишется следующим образом:

$$\frac{v_{t+10}}{v_t} = \frac{\kappa_{t+10}}{\kappa_t} = \gamma \quad (1.17)$$

где v_t и κ_t – скорость и константа скорости химической реакции при температуре t ; v_{t+10} и κ_{t+10} – скорость и константа скорости химической реакции при температуре $t+10$; γ – температурный коэффициент скорости химической реакции, показывающий, во сколько раз

увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов; для большинства реакций значения $\gamma = 2 \div 4$.

Функциональная зависимость константы скорости химической реакции от температуры была установлена шведским ученым Св. Аррениусом (1889 г.). Она выражается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (1.18)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, $A = p \cdot z$, z – число соударений молекул реагирующих веществ в единице объёма за единицу времени; p – стерический (вероятностный) фактор, учитывает влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции (или константу скорости). Значения $p = 10^{-9} \div 1$; E_A – энергия активации химической реакции; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)); T – абсолютная температура.

Энергия активации E_A – один из основных параметров, который характеризует скорость химического взаимодействия. Она зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше E_A , тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. При повышении температуры число активных частиц сильно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Вещества, изменяющие скорость химической реакции, называются **катализаторами** (вещества, изменяющие скорость химических процессов в живых организмах – ферменты). Катализатор в реакциях не расходуется и в состав конечных продуктов не входит.

Химические реакции, протекающие в присутствии катализатора, называются каталитическими. Различают положительный катализ – в присутствии катализатора скорость химической реакции возрастает – и отрицательный катализ (ингибирование) – в присутствии катализатора (ингибитора) скорость химической реакции замедляется.

Примеры решения задач

Пример 1. Во сколько раз увеличится скорость гомогенной реакции $2A + B = A_2B$ при увеличении давления в 2 раза?

По закону действующих масс $v_1 = k \cdot C_A^2 \cdot C_B$.

При увеличении давления в 2 раза концентрации веществ А и В также увеличивается в 2 раза, поэтому скорость реакции:

$$v_2 = k \cdot (2C_A)^2 \cdot 2C_B = 8 \cdot k \cdot C_A^2 \cdot C_B,$$
$$v_2 / v_1 = 8 \cdot k \cdot C_A^2 \cdot C_B / k \cdot C_A^2 \cdot C_B = 8 \text{ раз}$$

Пример 2. Как изменится скорость реакции при увеличении температуры с 15 до 40 градусов, если температурный коэффициент равен 2,6:

$$v_2 / v_1 = 8 \cdot k \cdot C_A^2 \cdot C_B / k \cdot C_A^2 \cdot C_B = 8 \text{ раз} ; \quad \frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \rightarrow$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 2,6^{\frac{40-15}{10}} = 10,9$$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Как изменится скорость прямой реакции:

- 1) $N_{2(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2NO_{(r)}$ при увеличении объёма в 2 раза;
- 2) $CO_{2(r)} + H_{2(r)} \leftrightarrow CO_{(r)} + H_2O_{(r)}$ при увеличении концентрации CO_2 в 3 раза;
- 3) $C_{(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)}$ при увеличении концентрации кислорода в 5 раз;
- 4) $CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \leftrightarrow COCl_{2(r)}$ при увеличении давления в 4 раза;
- 5) $CH_{4(r)} + 4S_{(r)} \leftrightarrow CS_{2(r)} + 2H_2S_{(r)}$ при уменьшении концентрации CH_4 в 4 раза;
- 6) $2CO_{(r)} + 2H_2O_{(r)} + 2HCl_{(r)} \leftrightarrow 2CH_3Cl_{(r)} + 3O_{2(r)}$ при увеличении давления в 2 раза;
- 7) $2N_2O_{(r)} + S_{(r)} \leftrightarrow 2N_2(r) + SO_{2(r)}$ при уменьшении объёма в 2 раза;
- 8) $2NO_{(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2NO_{2(r)}$ при увеличении концентраций NO и O_2 в 3 раза;
- 9) $C_{(r)} + 2N_2O_{(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + 2N_2(r)$ при увеличении объёма в 3 раза;
- 10) $PCl_{3(r)} + Cl_{2(r)} \leftrightarrow PCl_{5(r)}$ при уменьшении концентрации Cl_2 в 4 раза;
- 11) $2H_2S_{(r)} + 3O_{2(r)} \leftrightarrow 2SO_{2(r)} + 2H_2O_{(r)}$ при увеличении давления в 2 раза;
- 12) $2SO_{3(r)} \leftrightarrow 2SO_2 + O_2$ при уменьшении концентрации SO_3 в 3 раза;
- 13) $CS_{2(r)} + 3O_{2(r)} \leftrightarrow CO_{2(r)} + 2SO_{2(r)}$ при увеличении давления в 3 раза;
- 14) $FeO_{(r)} + H_{2(r)} \leftrightarrow Fe_{(r)} + H_2O_{(r)}$ при уменьшении давления в 4 раза;
- 15) $C_2H_{2(r)} + 2H_{2(r)} \leftrightarrow C_2H_{6(r)} + 8SO_{2(r)}$ при увеличении концентрации H_2 в 2 раза;
- 16) $2MgCl_{2(r)} + O_{2(r)} \leftrightarrow 2MgO_{(r)} + 2Cl_{2(r)}$ при уменьшении объёма в 4 раза;
- 17) $6HF_{(r)} + N_{2(r)} \leftrightarrow 2NF_{3(r)} + 3H_{2(r)}$ при увеличении концентрации HF в 2 раза;
- 18) $2P_{(r)} + 3Cl_{2(r)} \leftrightarrow 2PCl_{3(r)}$ при увеличении давления в 2 раза;
- 19) $BaO_{(r)} + CO_{2(r)} \leftrightarrow BaCO_{3(r)}$ при уменьшении концентрации CO_2 в 3 раза;
- 20) $2O_{2(r)} \leftrightarrow 2O_{3(r)}$ при уменьшении объёма в 2 раза;
- 21) $CO_{2(r)} + H_{2(r)} \leftrightarrow CO_{(r)} + H_2O_{(r)}$ при уменьшении объёма в 3 раза;
- 22) $PCl_{3(r)} + Cl_{2(r)} \leftrightarrow PCl_{5(r)}$ при увеличении концентрации Cl_2 в 3 раза.

Задание 2. Во сколько раз увеличится (уменьшится) скорость химической реакции при изменении температуры с t_1 до t_2 при указанном значении температурного коэффициента γ :

Вариант	t ₁	t ₂	γ
1	20	45	4,0
2	62	27	3,7
3	24	84	2,8
4	35	65	3,5
5	20	80	2,9
6	84	69	2,5
7	92	67	3,3
8	100	40	2,4
9	60	5	3,0
10	21	3	4
11	0	45	2,1
12	70	25	3,1
13	90	110	3,6
14	80	30	2,7
15	50	20	3,4
16	30	90	2,2
17	25	65	2,0
18	33	53	3,9
19	87	117	2,3
20	0	45	3,8
21	45	85	2,4
22	55	15	2

Лабораторная работа «Скорость химических реакций»

Цель работы: изучить зависимость скорости реакций от различных факторов.

Опыт 1. *Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции в гомогенной системе. Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой.*

Выполнение опыта. Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению:



Предварительно проделайте качественный опыт, для чего в пробирку внесите 2 см³ 0,15М Na₂S₂O₃ и 2 см³ 0,5н H₂SO₄. Наблюдайте появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей в осадок свободной серы.

Для проведения опыта приготовьте в трёх пробирках равные объёмы растворов тиосульфата натрия различной концентрации, добавив в две пробирки воду, как указано в таблице.

№ пробы	Объём раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3	Объём H_2O , cm^3	Объём раствора H_2SO_4 , cm^3	Условная концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время течения реакции, с	Скорость реакции $1/t$, у. е.
1	1	2	1	C		
2	2	1	1	2C		
3	3	-	1	3C		

После добавления поочередно в каждую из трёх пробирок по 1 cm^3 серной кислоты, отметьте по секундомеру время от момента добавления кислоты до помутнения раствора.

Запись данных опыта. Данные опыта занесите в таблицу.

Начертите график зависимости скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия. Для этого на оси абсцисс отложите относительные концентрации тиосульфата натрия, а на оси ординат – отвечающие им скорости (в условных единицах).

Запишите выражение закона действия масс для исследуемой реакции и сделайте вывод о зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость химической реакции.

Выполнение опыта. Проведите реакцию взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой при трёх различных температурах:

- 1) при комнатной температуре;
- 2) при температуре на $10 \text{ }^\circ\text{C}$ выше комнатной;
- 3) при температуре на $20 \text{ }^\circ\text{C}$ выше комнатной.

Для этого необходимо взять шесть пробирок: в первые три налить по 2 cm^3 раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а во вторые три – по 2 cm^3 раствора H_2SO_4 и разделить их на три пары так, чтобы в каждой паре была пробирка с тиосульфатом натрия и серной кислотой.

Слейте вместе растворы первой пары пробирок и по секундомеру отметьте время от момента сливания до момента появления мути.

Вторую пару пробирок поместите в химический стакан с водой, подогретой до температуры на $10 \text{ }^\circ\text{C}$ выше комнатной. Через 5 минут содержимое пробирок слейте вместе и отметьте время появления мути.

Аналогично проведите опыт с третьей парой пробирок при температуре на $20 \text{ }^\circ\text{C}$ выше комнатной.

Запись данных опыта. Данные опыта занести в таблицу.

№ проб	Объём раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³	Объём раствора H ₂ SO ₄ , см ³	Температура опыта, °С	Время течения реакции, с	Скорость реакции 1/t, у. е.
1	2	2			
2	2	2			
3	2	2			

Рассчитайте значение температурного коэффициента для изученной реакции.

Какие значения принимает температурный коэффициент для большинства реакций?

Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от температуры.

Опыт 3. Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

Изучение влияния природы кислоты.

Выполнение опыта. В одну пробирку налейте 2–3 см³ 2н соляной кислоты, а в другую – столько же 2н уксусной кислоты. Одновременно поместите в них по грануле цинка. В обеих пробирках протекает реакция замещения с выделением водорода.

Запись данных опыта. Что вы наблюдаете? Напишите уравнения протекающих реакций. В какой пробирке водород выделяется с меньшей скоростью? Почему?

Опыт 4. Влияние катализатора на скорость реакции.

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 3 см³ 3%-го раствора перекиси водорода. Пероксид водорода – очень непрочное вещество и легко разлагается на воду и кислород: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$.

При обычных условиях реакция разложения пероксида водорода протекает медленно, признаков реакции (т. е. выделения пузырьков газа) мы не наблюдаем. Добавьте в пробирку с перекисью водорода 1/2 микрошпателя черного порошка оксида марганца (IV). Что вы наблюдаете?

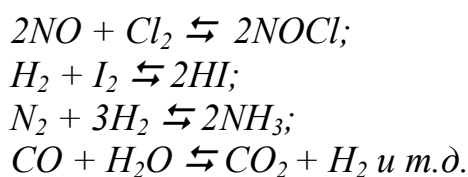
Запись данных опыта. Чем является оксид марганца в данной реакции? Что с ним происходит? Сделайте вывод о зависимости скорости химической реакции от катализатора.

1.2.2 Химическое равновесие

Химические реакции, в результате которых хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, называются **необратимыми**, протекающими до конца. В уравнениях таких реакций принято ставить знак « \Rightarrow ».

Однако большинство реакций являются **обратимыми**, т. е. идущими в двух противоположных направлениях (прямом и обратном). Особенность таких реакций: они не протекают до конца, в системе всегда остается каждое из исходных веществ.

Примеры:

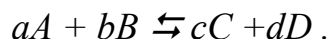


Все обратимые реакции идут до состояния равновесия. Реакция, протекающая в правую сторону (\rightarrow), – прямая реакция, а в левую сторону (\leftarrow) – обратная реакция.

Химическим равновесием называют такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции v^{\rightarrow} равна скорости обратной реакции v^{\leftarrow} . Равенство $v^{\rightarrow} = v^{\leftarrow}$ является кинетическим условием химического равновесия.

Концентрации исходных веществ (реагирующих веществ) и продуктов реакции, которые устанавливаются при химическом равновесии, называют равновесными.

Допустим, что в гомогенной системе протекает обратимая химическая реакция:



В соответствии с законом действия масс:

$$\begin{aligned}v^{\rightarrow} &= k^{\rightarrow} \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \\ v^{\leftarrow} &= k^{\leftarrow} \cdot [C]^c \cdot [D]^d.\end{aligned}$$

В состоянии химического равновесия $v^{\rightarrow} = v^{\leftarrow}$ или

$$k^{\rightarrow} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k^{\leftarrow} \cdot [C]^c \cdot [D]^d.$$

После преобразования:

$$\frac{k^{\rightarrow}}{k^{\leftarrow}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K, \quad (1.19)$$

где K – константа равновесия химической реакции.

Закон действия масс для обратимых химических процессов формулируется следующим образом: *отношение произведения равновесных молярных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных молярных концентраций исходных веществ, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов, при данной температуре равно постоянной величине, называемой константой химического равновесия.*

Константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций. Она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции, если концентрации каждого из реагирующих веществ равны 1 моль/дм³.

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока постоянны параметры, при которых оно установилось. При изменении условий равновесие нарушается. Через некоторое время в системе вновь наступает равновесие, характеризующееся новым равенством скоростей и новыми равновесными концентрациями всех веществ. *Процесс перехода системы от одного равновесного состояния к другому называется смещением* или сдвигом химического равновесия.

Равновесие смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияет на скорости прямой и обратной реакций. Равновесие смещается в сторону той реакции, скорость которой при нарушении равновесия становится больше. Например, если при изменении внешних условий равновесие нарушается так, что скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($v^{\rightarrow} > v^{\leftarrow}$), то равновесие смещается вправо.

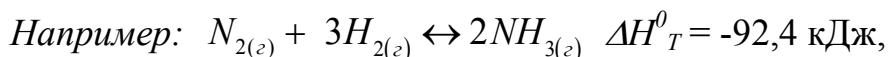
В общем случае направление смещения равновесия определяется **принципом Ле-Шателье**: *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.*

Смещение равновесия может быть вызвано:

- изменением температуры;
- изменением концентрации одного из реагентов;
- изменением давления.

Изменение температуры. Повышение температуры вызывает увеличение константы скорости эндотермического процесса ($\Delta H^0_{\text{T}} > 0$) и уменьшение константы скорости экзотермического процесса ($\Delta H^0_{\text{T}} < 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие смещается в

сторону протекания эндотермической реакции, а при понижении температуры – экзотермической реакции.



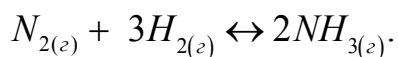
т.е. прямой процесс экзотермический, следовательно, при увеличении температуры равновесие сместится влево (в сторону протекания обратной реакции).

Изменение концентрации. При увеличении концентрации какого-либо из веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, а уменьшение концентрации какого-либо вещества смещает равновесие в сторону его образования.

Например, для реакции $2HCl_{(g)} \leftrightarrow H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$ увеличение концентрации хлороводорода приводит к смещению равновесия вправо (в сторону протекания прямой реакции). Этот же результат можно получить при уменьшении концентрации водорода или хлора.

Изменение давления. Если в реакции участвует несколько газообразных веществ, то при повышении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего количества молей газообразных веществ в газовой смеси и, соответственно, в сторону уменьшения давления в системе. Наоборот, при понижении давления равновесие смещается в сторону образования большего количества молей газа, что вызывает увеличение давления в системе.

Пример:



При увеличении давления в системе равновесие данной реакции смещается вправо (в сторону протекания прямой реакции).

Если в прямой и обратной реакциях участвует одинаковое количество молей газообразных веществ, то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Катализатор на смещение равновесия влияния не оказывает, он только ускоряет наступление химического равновесия.

Примеры решения задач

Пример 1. В системе $A_{(g)} + 2B_{(g)} \rightleftharpoons C_{(g)}$ равновесные концентрации равны (моль/дм³): $[A] = 0,6$; $[B] = 1,2$; $[C] = 2,16$. Определите константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ A и B.

Решение. Константа равновесия этой реакции выражается уравнением: $K = [C] / [A] \cdot [B]^2$.

Подставляя в него данные из условия задачи, получаем:

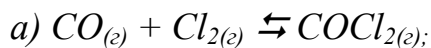
$$K = 2,16 / 0,6 \cdot 1,22 = 2,5.$$

Для нахождения исходных концентраций веществ А и В учтем, что, согласно уравнению реакции, из 1 моля вещества А и 2 молей вещества В образуется 1 моль вещества С. Поскольку по условию задачи в каждом дм^3 системы образовалось 2,16 моля вещества С, то при этом было израсходовано 2,16 моля вещества А и $2,16 \cdot 2 = 4,32$ моля вещества В. Таким образом, искомые исходные концентрации равны:

$$[A]_{\text{исх}} = 0,6 + 2,16 = 2,76 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[B]_{\text{исх}} = 1,2 + 4,32 = 5,52 \text{ моль/дм}^3.$$

Пример 2. В каком направлении сместится равновесие в системах:



б) $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(г)}$, если при неизменной температуре увеличить давление путем уменьшения объема газовой смеси?

Решение:

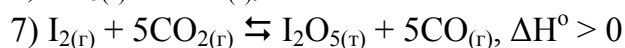
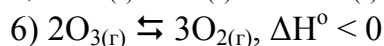
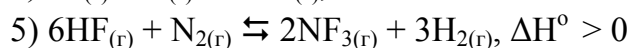
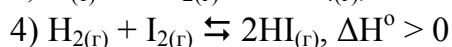
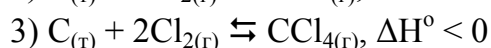
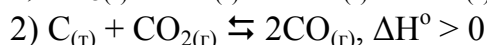
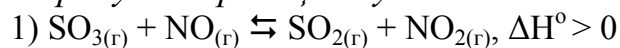
а) протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа молей газов, т.е. к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции;

б) протекание реакции не сопровождается изменением числа молей газов и не приводит, следовательно, к изменению давления. В этом случае изменение давления не вызывает смещения равновесия.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Константа равновесия реакции: $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ равна 0,1. Равновесные концентрации (моль/дм³) водорода и аммиака равны 0,6 и 0,2 соответственно. Вычислите начальную и равновесную концентрации азота.

Задание 2. Составьте выражения для константы равновесия и, на основании принципа Ле-Шателье, предложите способы увеличения выхода продуктов реакции путём изменения параметров p , T и C .



- 8) $C_{(r)} + H_2O_{(r)} \rightleftharpoons CO_{(r)} + H_{2(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 9) $2NOCl_{(r)} + Br_{2(r)} \rightleftharpoons 2NOBr_{(r)} + Cl_{2(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 10) $CO_{(r)} + 2H_{2(r)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(r)}, \Delta H^{\circ} < 0$
- 11) $N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 12) $8H_2S_{(r)} + 8I_{2(r)} \rightleftharpoons S_{8(r)} + 16HI_{(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 13) $PCl_{5(r)} \rightleftharpoons PCl_{3(r)} + Cl_{2(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 14) $CO_{2(r)} + 2SO_{3(r)} \rightleftharpoons CS_{2(r)} + 4O_{2(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 15) $2CuO_{(r)} + CO_{2(r)} + H_2O_{(r)} \rightleftharpoons (CuOH)_2CO_{3(r)}, \Delta H^{\circ} < 0$
- 16) $2CO_{(r)} \rightleftharpoons 2C_{(r)} + O_{2(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 17) $2N_2O_{(r)} + S_{(r)} \rightleftharpoons 2H_{2(r)} + SO_{2(r)}, \Delta H^{\circ} < 0$
- 18) $4HCl_{(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(r)} + 2Cl_{2(r)}, \Delta H^{\circ} < 0$
- 19) $C_{(r)} + 2N_2O_{(r)} \rightleftharpoons CO_{2(r)} + 2N_{2(r)}, \Delta H^{\circ} < 0$
- 20) $4H_2O_{(r)} + 3Fe_{(r)} \rightleftharpoons Fe_3O_{4(r)} + 4H_{2(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 21) $CaCO_{3(r)} \rightleftharpoons CaO_{(r)} + CO_{2(r)}, \Delta H^{\circ} > 0$
- 22) $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3, \Delta H^{\circ} < 0$

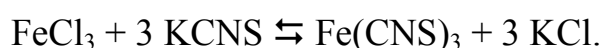
Лабораторная работа «Химическое равновесие и условия его смещения»

Цель работы: изучить влияние концентрации и температуры на состояние равновесия.

Опыт 1. Влияние концентрации веществ на состояние равновесия.

Выполнение опыта. В небольшой колбе смешайте по 10 см³ разбавленных растворов хлорида железа(III) и роданида калия. Полученный раствор разлить в четыре пробирки, находящиеся в штативе. Одну пробирку сохранить в качестве контрольной для сравнения результатов опыта. В одну из пробирок добавьте насыщенный раствор хлорида железа, в другую – кристаллы роданида калия, в третью – кристаллы хлорида калия. Размешайте растворы во всех пробирках и отметьте изменение интенсивности окраски в каждом случае (сравните с раствором в контрольной пробирке).

Запись данных опыта. В растворе протекает обратимая реакция:



Запишите свои наблюдения в форме таблицы.

Номер пробирки	Добавленное вещество	Изменение интенсивности окраски (ослабление, усиление)	Направление смещения равновесия (\rightarrow , \leftarrow , \leftrightarrow)
1			
2			
3			

Роданид железа придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски можно судить об изменении концентрации роданида железа, т. е. о смещении равновесия в сторону прямой или обратной реакции.

Напишите выражение константы равновесия данной реакции через константы скорости прямой и обратной реакции и через равновесные концентрации продуктов и исходных веществ.

Зависит ли численное значение константы равновесия от концентрации реагирующих веществ?

В каком направлении смещается равновесие при добавлении исходных веществ и продуктов реакции? Сформулируйте принцип Ле-Шателье.

Сделайте вывод о влиянии концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия.

Опыт 2. Влияние температуры на состояние равновесия.

Выполнение опыта. При взаимодействии йода с крахмалом образуется вещество сложного состава – йодокрахмал, имеющее синее окрашивание. Реакцию можно представить схемой:



В пробирку налейте 4–5 см³ раствора крахмала и добавьте несколько капель 0,1н раствора I₂ до появления синего окрашивания. Разделите содержимое пробирки на две. Нагрейте одну пробирку с раствором, поместив её в стакан с горячей водой. Затем охладите её до комнатной температуры (под проточной водой), наблюдая за изменением окраски раствора и сравнивая её с контрольной.

Запись данных опыта. Запишите свои наблюдения. Сделайте вывод о влиянии температуры на состояние химического равновесия. Как изменится численное значение константы равновесия данной реакции при повышении температуры?

Тема 1.3. РАСТВОРЫ

1.3.1 Растворы неэлектролитов

Раствор – гомогенная система, имеющая переменный состав и состоящая из двух и более компонентов. Раствор состоит из растворителя и растворенного вещества. Растворителем принято считать вещество, агрегатное состояние которого в процессе образования раствора не меняется. При одинаковом агрегатном состоянии всех компонентов раствора растворителем считают то вещество, концентрация которого выше.

Растворы могут существовать в любом агрегатном состоянии – твёрдом, жидком или газообразном.

Растворимость данного вещества – это его способность образовывать растворы с другими веществами.

Количественно **растворимость** газа, жидкости или твёрдого тела измеряется концентрацией их насыщенного раствора при данной температуре. Обычно растворимость выражается массой растворенного вещества, приходящейся на 100 г воды. Эта величина называется **коэффициент растворимости**.

Содержание растворённого вещества в **насыщенном** растворе равно, в **ненасыщенном** растворе меньше и **пересыщенном** больше его растворимости при данной температуре. Растворимость веществ зависит от условий растворения: температуры и давления.

Растворимость твердых веществ, при повышении температуры, увеличивается, если процесс растворения эндотермический. Если же процесс растворения экзотермический, то в этом случае повышения температуры приведет к уменьшению растворимости вещества.

Растворимость газов при повышении температуры уменьшается, а при повышении давления увеличивается.

Важной характеристикой любого раствора является его состав, который выражается концентрацией.

Массовая доля (ω) или процентная концентрация – *отношение массы растворённого вещества к массе раствора*:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% \quad (1.20)$$

Для вычисления массы раствора (в зависимости от условий задачи) применяют формулы:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{(\text{в-ва})} + m_{(\text{растворителя})} \quad \text{и} \quad m_{(\text{р-ра})} = V_{(\text{р-ра})} \cdot \rho \quad (1.21)$$

Массовую долю растворённого вещества $w_{(в)}$ (устаревшее название – процентная концентрация) обычно выражают в долях единицы или в процентах.

Например, массовая доля растворённого вещества – хлорида кальция в воде равна 0,06 или 6 %. Это означает, что в растворе CaCl_2 массой 100 г содержится хлорид кальция массой 6 г и вода массой 94 г.

Запись $\omega(\text{NaCl}) = 10 \%$ означает, что в 100 г раствора содержится 10 г соли NaCl .

Молярная концентрация (C_M) – отношение количества вещества к объёму раствора:

$$C_M = \frac{n}{V_{(р)}} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} \quad (1.22)$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; V – объём раствора, см^3 .

Например, раствор карбоната натрия с $C_M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,1$ моль/ дм^3 обозначают так же, как 0,1М Na_2CO_3 .

Запись $C_M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/ дм^3 или 0,1М раствор H_2SO_4 означает, что в 1 дм^3 раствора содержится 0,1 моль безводной серной кислоты.

Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация (C_N) – отношение количества эквивалентов данного вещества к объёму раствора. Она также выражается в моль/ дм^3 .

$$C_N = \frac{m \cdot 1000}{m_{\text{э}} \cdot V} \quad (1.23)$$

где m – масса растворенного вещества, г; $m_{\text{э}}$ – эквивалентная масса вещества, г/моль; V – объём раствора, см^3 .

Для записи концентрации таких растворов используют сокращения «н» или «N». Например, раствор, содержащий 0,1 моль/ дм^3 , называют децинормальным и записывают как 0,1н.

Моляльная концентрация (C_m) выражается количеством молей растворённого вещества в 1000 г растворителя.

$$C_m = \frac{m_{в-ва} \cdot 1000}{M_{в-ва} \cdot m_{\text{растворителя}}} \quad (1.24)$$

Единица моляльности – моль/кг.

Мольная доля $N(x)$ – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов в системе.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (1.25)$$

Неэлектролитами называются вещества, растворы которых не проводят электрический ток. Неэлектролиты – это вещества с неполярной или малополярной ковалентной связью, в растворах они находятся в виде молекул.

Разбавленные растворы неэлектролитов проявляют коллигативные свойства, то есть такие свойства и закономерности, которые зависят только от количества частиц в растворе (концентрации) и не зависят от природы этих частиц.

Закон Рауля: *относительное понижение давления пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита равно мольной доле растворенного вещества:*

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (1.26)$$

где P – давление насыщенного пара растворителя над раствором (атм; Па; мм. рт. ст.); P_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем (атм; Па; мм. рт. ст.); n_2 – количество растворенного вещества (моль); n_1 – количество растворителя (моль).

Разность температур кристаллизации растворителя и раствора $\Delta t_{кр}$ можно рассчитать по одному из следствий из закона Рауля.

Понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta t_{кр} = K \cdot C_m, \quad (1.27)$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя (К·кг/моль); C_m – моляльная концентрация раствора (моль/кг).

Другое следствие из закона Рауля позволяет рассчитать повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем $\Delta t_{кип}$.

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta t_{\text{кун}} = E \cdot C_m, \quad (1.28)$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя (К·кг/моль).

Значения констант K и E определяются исключительно природой растворителя. Для воды $K = 1,86$ К·кг/моль, $E = 0,52$ К·кг/моль.

Следствия из закона Рауля позволяют также решить и обратную задачу: зная величину $\Delta t_{\text{кун}}$ (или $\Delta t_{\text{кр}}$), можно рассчитать молярную массу растворенного вещества M .

Процесс преимущественно одностороннего проникновения молекул растворителя через полупроницаемую мембрану называют осмосом.

Дополнительное гидростатическое давление, при котором осмос прекращается, называют **осмотическим давлением**.

Изучая осмотические явления, **Вант-Гофф** установил их полную аналогию с законами поведения идеальных газов.

Закон Вант-Гоффа: *осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации раствора и абсолютной температуре:*

$$P_{\text{осм}} = R \cdot T \cdot C_M \quad (1.29)$$

где C_M – молярная концентрация раствора, моль/дм³; R – газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К); 0,082 л·атм/(моль·К)); T – абсолютная температура (К).

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Определите молярную и эквивалентную концентрации вещества в растворе с известной процентной концентрацией. Плотность растворов (ρ , г/см³) указана в скобках:*

1) 45 % серная кислота (1,35);	12) 37,3 % соляная кислота (1,19);
2) 40,3 % гидроксид калия (1,4);	13) 4,8 % гидроксид бария (1,1);
3) 20,5 % фосфорная кислота (1,12);	14) 20,5 % бромоводородная кислота (1,1);
4) 30,9 % азотная кислота (1,19);	15) 20,2 % хлорная кислота (1,13);
5) 35,0 % карбонат калия(1,355);	16) 15,7 % нитрат аммония (1,064);
6) 6 % сульфат натрия (1,053);	17) 8 % нитрат натрия (1,053);
7) 18 % хлорид кальция (1,158);	18) 25 % нитрат алюминия (1,23);
8) 14 % бромид цинка (1,13);	19) 4,5 % хлорид калия (1,03);
9) 24,5 % сульфит калия (1,23);	20) 12,5 % сульфат калия (1,12);
10) 10 % сульфид натрия (1,1);	21) 9,5 % карбонат натрия (1,09);
11) 20 % азотная кислота (1,115);	22) 10 % хлорид кальция (1,083)

Лабораторная работа «Приготовление растворов заданной концентрации»

Цель работы: научиться готовить растворы заданной концентрации из навески твердого вещества и из более концентрированного раствора.

Опыт 1. Приготовление раствора из навески твердого вещества, не содержащего кристаллизационной воды.

Выполнение опыта. Приготовьте раствор в соответствии с номером варианта по данным, указанным в таблице 1.2.

Пример расчёта: необходимо приготовить 70 см³ 5%-го раствора хлорида натрия. Для этого нужно рассчитать массу соли и объём воды, необходимые для приготовления заданного раствора.

1. Рассчитаем массу раствора.

Плотность указанного раствора находим по таблице 1.3:

$$\rho = 1,034 \text{ г/см}^3.$$

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho = 70 \text{ см}^3 \cdot 1,034 \text{ г/см}^3 = 72,4 \text{ г}$$

2. Рассчитаем массу растворённого вещества из формулы (1.20):

$$m(\text{вещества}) = \frac{m(\text{раствора}) \cdot w}{100} = \frac{72,4 \text{ г} \cdot 5\%}{100\%} = 3,6 \text{ г}$$

3. Рассчитаем массу и объём воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{в-ва}) = 72,4 \text{ г} - 3,6 \text{ г} = 68,8 \text{ г}$$

$$V(\text{воды}) = \frac{m(\text{воды})}{\rho(\text{воды})} = \frac{68,8 \text{ г}}{1 \text{ г/см}^3} = 68,8 \text{ см}^3$$

Таким образом, для приготовления 70 см³ 5%-го раствора хлорида натрия необходимо 3,6 г NaCl и 68,8 см³ H₂O.

Приготовление раствора:

1. Взвесьте рассчитанную навеску соли в химическом стакане на технических весах.



Химический стакан



Технические весы

2. Отмерьте мерным цилиндром рассчитанный объём дистиллированной воды.



3. Воду перелейте в стакан с солью и размешайте стеклянной палочкой до полного растворения соли.

Опыт 2. Приготовление раствора из кристаллогидрата.

Выполнение опыта. Приготовьте раствор в соответствии с номером варианта по данным, указанным в таблице 1.2.

Пример расчета: необходимо приготовить 100 см³ 6% раствора сульфата меди из CuSO₄·5H₂O. Для этого нужно рассчитать массу кристаллогидрата и объём воды.

1. Рассчитаем массу раствора.

Плотность заданного раствора находим по таблице 1.3: $\rho = 1,062 \text{ г/см}^3$.

$$m(p-ra) = V(p-ra) \cdot \rho = 100 \text{ см}^3 \cdot 1,062 \text{ г/см}^3 = 106,2 \text{ г}$$

2. Из уравнения (1) рассчитаем массу безводной соли, содержащейся в заданном растворе:

$$m(\text{безводной соли}) = \frac{m(p-ra) \cdot w}{100} = \frac{106,2 \text{ г} \cdot 6\%}{100\%} = 6,4 \text{ г}$$

3. Рассчитаем массу кристаллогидрата, в которой содержится 6,4 г безводной соли:

$$\frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)}$$

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{6,4 \text{ г} \cdot 250 \text{ г/моль}}{160 \text{ г/моль}} = 10 \text{ г}$$

4. Рассчитаем массу и объём воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{кристаллогидрата}) = 106,2 \text{ г} - 10 \text{ г} = 96,2 \text{ г}.$$

$$V(\text{воды}) = \frac{m(\text{воды})}{\rho(\text{воды})} = \frac{96,2 \text{ г}}{1 \text{ г/см}^3} = 96,2 \text{ см}^3$$

Таким образом, для приготовления 100 см³ 6% раствора сульфата меди необходимо 10 г CuSO₄·5H₂O и 96,2 см³ H₂O.

Приготовление раствора: см. опыт 1.

Опыт 3. Приготовление раствора серной кислоты из более концентрированного раствора.

Выполнение опыта. Из имеющегося 20%-го раствора серной кислоты приготовьте раствор в соответствии с номером варианта по данным, указанным в таблице 1.2.

Пример расчета: необходимо приготовить 100 см³ 2%-го раствора серной кислоты из 20%-го раствора. Для этого нужно рассчитать объём концентрированного 20%-го раствора серной кислоты и объём воды.

1. Рассчитаем массу раствора H₂SO₄, который необходимо приготовить.

Плотность заданного 2%-го раствора находим по таблице 1.4: ρ = 1,012 г/см³.

$$m(\text{р-ра}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho = 100 \text{ см}^3 \cdot 1,012 \text{ г/см}^3 = 101,2 \text{ г}$$

2. Рассчитаем массу безводной серной кислоты в этом растворе

$$m(\text{безводной H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{р-ра}) \cdot w}{100} = \frac{101,2 \text{ г} \cdot 2\%}{100\%} = 2,02 \text{ г}$$

3. Определим массу концентрированного 20%-го раствора H₂SO₄, в которой содержится 2,02 г безводной H₂SO₄ (массы безводной серной кислоты в концентрированном и разбавленном растворах равны):

$$m(20\%p - pa) = \frac{m(e - ea) \cdot 100\%}{w} = \frac{2,02г \cdot 100\%}{20\%} = 10,1г$$

4. Объем концентрированного 20 %-го раствора H_2SO_4 равен:

$$V(20\% - го p - pa H_2SO_4) = \frac{10,1г}{1,139г / см^3} = 8,9 см^3$$

5. Рассчитаем массу и объем воды:

$$m(H_2O) = m(\text{разб. } 2\% \text{ p-ра}) - m(\text{к. } 20\% \text{ p-ра}) = 101,2 г - 10,1 г = 91,1 г.$$

$$V(\text{воды}) = \frac{m(\text{воды})}{\rho(\text{воды})} = \frac{91,1г}{1г / см^3} = 91,1 см^3$$

Таким образом, для приготовления 100 см^3 2%-го раствора H_2SO_4 необходимо смешать $8,9 \text{ см}^3$ 20%-го раствора H_2SO_4 и $91,1 \text{ см}^3$ воды.

Приготовление раствора: налейте в мерный цилиндр рассчитанный объем воды, добавьте рассчитанный объем 20%-го раствора H_2SO_4 и перемешайте. **Кислоту вливаем в воду!!!**

Таблица 1.2 – Задания для опытов

№ вар.	Опыт № 1	Опыт № 2	Опыт № 3
1	2	3	4
1	100 см^3 3% NaCl	75 см^3 2% раствора $CuSO_4$ из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	80 см^3 6% раствора
2	85 см^3 6% NH_4Cl	90 см^3 4% раствора $BaCl_2$ из $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	85 см^3 9% раствора
3	90 см^3 3% Na_2SO_4	80 см^3 4% раствора $CuSO_4$ из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	90 см^3 10% раствора
4	95 см^3 6% KBr	100 см^3 6% раствора $BaCl_2$ из $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	95 см^3 9% раствора
5	90 см^3 8% NaCl	90 см^3 2% раствора $CuSO_4$ из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	75 см^3 2% раствора
6	80 см^3 2% NH_4Cl	80 см^3 4% раствора $BaCl_2$ из $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	60 см^3 3% раствора
7	95 см^3 5% Na_2SO_4	100 см^3 4% раствора $CuSO_4$ из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	85 см^3 4% раствора
8	90 см^3 4% KBr	85 см^3 2% раствора $BaCl_2$ из $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	70 см^3 12% раствора
9	80 см^3 8% NaCl	95 см^3 3% раствора $CuSO_4$ из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	35 см^3 9% раствора
10	85 см^3 4% NH_4Cl	100 см^3 3% раствора $BaCl_2$ из $BaCl_2 \cdot 2H_2O$	80 см^3 1% раствора
11	90 см^3 8% Na_2SO_4	85 см^3 5% раствора $CuSO_4$ из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	100 см^3 4% раствора

Окончание таблицы 1.2

1	2	3	4
12	95 см ³ 6% KBr	95 см ³ 6% раствора BaCl ₂ из BaCl ₂ ·2H ₂ O	70 см ³ 5% раствора
13	100 см ³ 9% NaCl	85 см ³ 4% раствора CuSO ₄ из CuSO ₄ ·5H ₂ O	80 см ³ 7% раствора
14	75 см ³ 4% NH ₄ Cl	95 см ³ 7% раствора BaCl ₂ из BaCl ₂ ·2H ₂ O	80 см ³ 8% раствора
15	85 см ³ 4% Na ₂ SO ₄	75 см ³ 2% раствора CuSO ₄ из CuSO ₄ ·5H ₂ O	60 см ³ 10% раствора
16	100 см ³ 8% KBr	100 см ³ 4% раствора BaCl ₂ из BaCl ₂ ·2H ₂ O	90 см ³ 6% раствора
17	70 см ³ 5% NaCl	100 см ³ 6% раствора CuSO ₄ из CuSO ₄ ·5H ₂ O	100 см ³ 2% раствора
18	100 см ³ 3% NaCl	100 см ³ 4% раствора BaCl ₂ из BaCl ₂ ·2H ₂ O	80 см ³ 6% раствора
19	100 см ³ 3% NaCl	75 см ³ 2% раствора CuSO ₄ из CuSO ₄ ·5H ₂ O	95 см ³ 9% раствора
20	85 см ³ 6% NH ₄ Cl	85 см ³ 4% раствора CuSO ₄ из CuSO ₄ ·5H ₂ O	75 см ³ 2% раствора
21	90 см ³ 3% Na ₂ SO ₄	95 см ³ 3% раствора CuSO ₄ из CuSO ₄ ·5H ₂ O	60 см ³ 3% раствора
22	95 см ³ 6% KBr	80 см ³ 4% раствора BaCl ₂ из BaCl ₂ ·2H ₂ O	85 см ³ 4% раствора

Таблица 1.3 – Плотности водных растворов некоторых неорганических соединений при 20 °С

Массовая доля, %	NaCl	NH ₄ Cl	KBr	Na ₂ SO ₄	BaCl ₂	CuSO ₄
1	1,005	1,001	1,005	1,007	1,007	1,009
2	1,013	1,005	1,013	1,016	1,016	1,019
3	1,020	1,008	1,020	1,025	1,025	1,030
4	1,027	1,011	1,028	1,034	1,034	1,040
5	1,034	1,014	1,035	1,043	1,043	1,051
6	1,041	1,017	1,043	1,053	1,053	1,062
7	1,049	1,020	1,050	1,062	1,062	1,073
8	1,056	1,023	1,058	1,071	1,072	1,084
9	1,063	1,026	1,066	1,080	1,082	1,096
10	1,071	1,029	1,074	1,091	1,092	1,107

Таблица 1.4 – Плотности водных растворов серной кислоты при 20 °С

Массовая доля, %	Плотность раствора, г/см ³	Массовая доля, %	Плотность раствора, г/см ³
1	1,005	7	1,045
2	1,012	8	1,052
3	1,018	9	1,059
4	1,025	10	1,066
5	1,032	12	1,080
6	1,039	20	1,139

1.3.2 Растворы электролитов

Электролиты – вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток (соли, основания, кислоты, некоторые оксиды).

Электролитическая диссоциация – распад молекул электролитов на ионы под действием полярных молекул растворителя.

Кислоты – электролиты, при диссоциации которых из катионов образуются только катионы водорода:



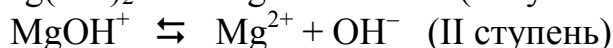
Многоосновные слабые кислоты диссоциируют ступенчато:



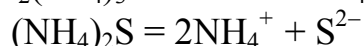
Основания – электролиты, при диссоциации которых из анионов образуются только анионы гидроксильных групп:



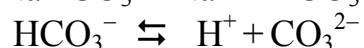
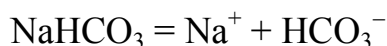
Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



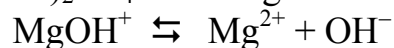
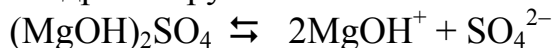
Средние соли – электролиты, диссоциирующие на катионы металла (или катионы аммония) и анионы кислотных остатков:



Кислые соли образуют при диссоциации два вида катионов (катионы металла (или аммония) и катионы водорода) и анионы кислотных остатков:



Основные соли диссоциируют с образованием катионов металла и двух видов анионов: гидроксогрупп и кислотных остатков:



Степень диссоциации – отношение числа продиссоциированных молекул (N) к общему числу молекул в растворе (N₀): $\alpha = N/N_0$.

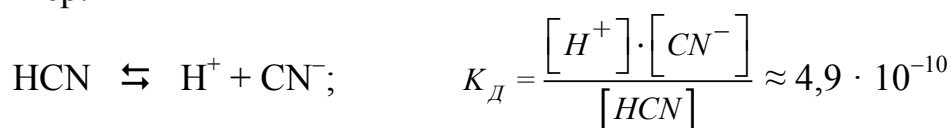
Степень диссоциации зависит не только от природы растворенного вещества и природы растворителя, но в значительной степени от температуры, концентрации и наличия одноименного иона. Так, например, при добавлении в раствор уксусной кислоты ацетат-ионов (CH₃COO⁻) положение равновесия $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, в соответствии с принципом Ле-Шателье, смещается в сторону образования недиссоциированных молекул CH₃COOH, и степень диссоциации электролита уменьшается.

По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты практически полностью диссоциируют на ионы, степень диссоциации их близка к 1. К ним относятся:

- большинство солей;
- основания щелочных (LiOH – FrOH) и щелочноземельных металлов (Ca(OH)₂ – Ra(OH)₂);
- некоторые кислоты: HCl, HBr, HI, HMnO₄, HClO₄, HNO₃, HClO₃, H₂SO₄ и др.

Слабые электролиты, степень диссоциации значительно меньше 1, – H₂O, NH₄OH, HF, H₂S, CH₃COOH и другие вещества, в растворах которых присутствуют молекулы и в небольшом количестве – ионы, что подтверждают малые значения констант диссоциации. Например:



K_D представляет собой важную характеристику слабых электролитов, т. к. указывает на прочность их молекул в данном растворе. Чем меньше K_D , тем слабее диссоциирует электролит и тем, следовательно, устойчивее его молекулы. K_D – табличная величина.

Истинная степень диссоциации сильных электролитов равна 1 (диссоциация полная), однако в растворах с достаточно высокими концентрациями сольватированные ионы оказывают влияние друг на друга, это влияние приводит к тому, что свойства раствора (например, электропроводность) указывают на неполную диссоциацию электролита.

Для сильных электролитов введено понятие кажущаяся степень диссоциации. Кажущаяся степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом соотношением:

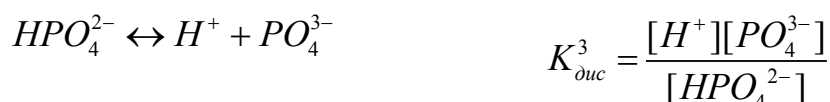
$$\alpha_{\text{каж.}} = i - 1 / n - 1, \quad (1.30)$$

где n – количество ионов, на которые диссоциирует данный электролит (для KCl $n = 2$, для BaCl₂ и Na₂SO₄ $n = 3$ и т.д.); i – изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз экспериментальные величины $\Delta P^{\text{экс}}$, $\Delta t_{\text{кип}}^{\text{экс}}$, $\Delta t_{\text{кр}}^{\text{экс}}$, $P_{\text{крист}}^{\text{экс}}$ больше теоретических, т. е. вычисленных по формулам для растворов неэлектролитов:

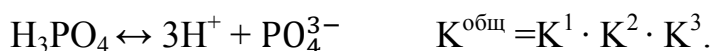
$$\frac{\Delta P^{\text{экс}}}{\Delta P_{\text{расч}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{экс}}}{\Delta t_{\text{кип}}^{\text{расч}}} = \frac{\Delta t_{\text{кр}}^{\text{экс}}}{\Delta t_{\text{кр}}^{\text{расч}}} = \frac{P_{\text{осм}}^{\text{экс}}}{P_{\text{осм}}^{\text{расч}}} = i, \quad (1.31)$$

Диссоциация слабых электролитов протекает ступенчато, например, фосфорная кислота диссоциирует на ионы по трем ступеням:



Ступенчатые константы диссоциации чаще всего уменьшаются от первой ступени к последующим: $K^1 > K^2 > K^3$.

Общая константа диссоциации характеризует суммарный процесс:



Степень диссоциации и константа диссоциации связаны между собой уравнением:

$$K_{д} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha} \quad (1.32)$$

где C_M – молярная концентрация растворенного вещества.

Для разбавленных растворов слабых электролитов $\alpha \ll 1$, тогда $1 - \alpha \approx 1$, константа диссоциации и степень диссоциации связаны упрощенным уравнением (закон разбавления Оствальда):

$$K_{д} = \alpha^2 C_M \quad (1.33)$$

Реакции в растворах электролитов – это ионно-молекулярные реакции, т.е. реакции с участием не только молекул, но и ионов.

Реакции обмена, написанные в молекулярной форме, не отражают особенностей взаимодействия между ионами в растворе. *Сущность взаимодействия в растворах электролитов отражают ионно-молекулярные уравнения – полные и краткие.*

При составлении ионно-молекулярных уравнений:

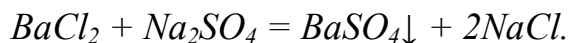
1) сильные электролиты и одновременно растворимые вещества записывают в виде ионов;

2) слабые электролиты (малодиссоциирующие), нерастворимые, малорастворимые и газообразные вещества записывают в виде молекул с соответствующими значками: ↓ или ↑;

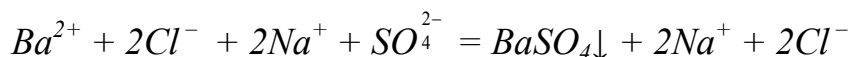
3) краткое ионно-молекулярное уравнение получают из полного путем исключения из него тех ионов, которые присутствуют в неизменном виде и количестве в правой и левой частях.

Пример:

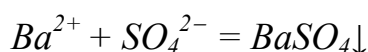
Молекулярное уравнение:



Полное ионно-молекулярное уравнение:



Сущность ионного процесса выражает краткое ионно-молекулярное уравнение:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Запишите уравнение диссоциации и вычислите степень диссоциации слабых электролитов с указанной молярной концентрацией (константы диссоциации приведены в приложении Г).*

№ варианта		№ варианта	
1	0,2 M HNO ₂	12	0,001 M H ₂ CO ₃ (I ступень)
2	0,06 M HClO ₂	13	0,009 M HNO ₂
3	0,04 M HF	14	0,002 M HClO
4	0,0003 M HCOOH	15	1,3 M HF
5	2 M HClO	16	1,01 M NH ₃ ·H ₂ O
6	0,07 M HCN	17	0,008 M H ₃ AsO ₄ (I ступ.)
7	0,009 M C ₆ H ₅ OH	18	0,008 M HClO ₂
8	0,02 M NH ₄ OH	19	0,2 M H ₂ SO ₃ (I ступень)
9	0,05 M CH ₃ COOH	20	0,0001 M H ₂ S (I ступень)
10	0,01 M CH ₂ ClCOOH	21	0,6 M H ₃ PO ₄ (I ступень)
11	0.1 M HIO	22	0,002 M H ₃ VO ₄

Задание 2. *Напишите выражения для констант диссоциации следующих кислот: муравьиной, сероводородной, хлорноватистой, угольной, уксусной, сернистой. Можно написать такие выражения для кислот азотной, хлорной, хлороводородной?*

Задание 3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, укажите причины их протекания до конца:

1) гидроксид лития и серная кислота, фосфат калия и хлорид алюминия	2) хлороводородная кислота и гидроксид хрома (III), нитрат бария и сульфит натрия
3) сульфид железа (II) и серная кислота, хлорид кальция и карбонат натрия	4) гидроксид олова (II) и бромоводородная кислота, сульфит аммония и нитрат меди (II)
5) карбонат бария и уксусная кислота, сульфат железа (III) и фосфат натрия	6) фосфорная кислота и гидроксид натрия, карбонат калия и нитрат стронция
7) азотная кислота и карбонат аммония, иодид цинка и силикат натрия	8) гидроксид лития и сероводородная кислота, хромат калия и нитрат свинца
9) сульфат калия и соляная кислота, фосфат натрия и ацетат кальция	10) азотная кислота и гидроксид железа (II), сульфат цинка и хромат магния
11) фосфорная кислота и нитрат ртути (II), бромид магния и ацетат серебра	12) кремниевая кислота и гидроксид натрия, хлорид железа (III) и сульфид бария
13) карбонат серебра и азотная кислота, сульфат олова (II) и фосфат калия	14) гидроксид кальция и бромоводородная кислота, нитрат ртути (II) и иодид алюминия
15) фтороводородная кислота и хлорид стронция, бромид хрома (III) и нитрат серебра	16) серная кислота и гидроксид марганца (II), силикат калия и ацетат свинца (II)
17) хромовая кислота и ацетат меди (II), нитрат висмута (III) и сульфид кальция	18) гидроксид меди (II) и азотная кислота, сульфат марганца (II) и хромат калия
19) карбонат магния и уксусная кислота, фторид аммония и нитрат железа (III)	20) фосфорная кислота и гидроксид калия, хлорид железа (II) и карбонат аммония
21) азотная кислота и карбонат натрия, фосфат калия и нитрат свинца	22) соляная кислота и нитрат серебра, иодид цинка и силикат натрия

Лабораторная работа «Электролитическая диссоциация»

Цель работы: изучить свойства водных растворов электролитов, реакции, протекающие в растворах с участием электролитов, закрепить умения написания реакций в молекулярно-ионном виде, выяснить условия протекания реакций в растворах до конца.

Опыт 1. Электропроводность растворов.

Выполнение опыта. Угольные электроды опустите в стакан емкостью 100 см³ и включите их в цепь последовательно с электрической лампочкой. Об электропроводности раствора можно судить по яркости

свечения лампочки: чем ярче светит лампочка, тем больше электропроводность раствора.

В стакан с электродами налейте 30–50 см³ дистиллированной воды. Включите ток. Загорится ли лампочка? Проводит ли вода электрический ток?

На дно стакана насыпьте сухую поваренную соль. Опустите в нее электроды. Проводит ли ток сухая соль? Аналогичный опыт проведите с раствором NaCl.

Объясните, почему чистая вода и сухая поваренная соль не проводят ток, а раствор соли является проводником тока.

Затем погрузите электроды поочередно в растворы: NaOH, NH₄OH, H₂SO₄, CH₃COOH, раствора сахара, в сахар кристаллический. Во время опыта следите за накалом лампочки, и по степени ее накала сделайте качественный вывод о силе исследуемых кислот и оснований.

Запись данных опыта. Ответьте на все поставленные вопросы. Сделайте вывод, какие из предложенных веществ являются сильными электролитами, какие – слабыми, а какие – неэлектролитами. Напишите уравнения диссоциации электролитов.

Опыт 2. Влияние разбавления на степень электролитической диссоциации.

Выполнение опыта. В стакан с концентрированной уксусной кислотой опустите графитовые электроды. Включите ток. Хорошо ли проводит ток концентрированная уксусная кислота? Добавляйте постепенно в раствор дистиллированную воду. Что наблюдаете?

Запись данных опыта. Объясните результаты опыта. Напишите выражение для константы диссоциации уксусной кислоты. Как зависит степень диссоциации уксусной кислоты от разбавления раствора?

Опыт 3. Смещение ионного равновесия.

Выполнение опыта. 1. Налейте в две пробирки по 1–2 см³ 0,1н раствора уксусной кислоты и по 1–2 капли метилоранжа. Добавьте в одну пробирку немного кристаллического ацетата натрия CH₃COONa. Содержимое пробирки перемешайте. Сравните цвет и интенсивность окраски в пробирках.

2. Налейте в две пробирки по 1–2 см³ 0,1н раствора гидроксида аммония и по 1–2 капли фенолфталеина. Добавьте в одну пробирку немного кристаллического хлорида аммония и хорошо перемешайте. Сравните цвет и интенсивность окраски в пробирках. Объясните причину изменения окраски раствора.

Запись данных опыта. Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты. На изменение концентрации каких ионов указывает изменение окраски индикатора? Объясните, как смещается равновесие уксусной кислоты при добавлении к ней ацетата натрия. Как меняется при этом степень диссоциации кислоты?

Напишите уравнение диссоциации гидроксида аммония. Объясните, как смещается равновесие в растворе гидроксида аммония при добавлении к нему хлорида аммония. Как меняется при этом степень диссоциации основания?

Сделайте вывод о смещении ионного равновесия при увеличении концентрации одноименных ионов (анионов или катионов).

Опыт 4. Получение гидроксидов металлов и установление их характера.

Выполнение опыта. В четыре пробирки налейте по 2 см³: в первую – CuSO₄, во вторую – ZnSO₄, в третью – MnSO₄, в четвертую – Al₂(SO₄)₃. В каждую пробирку добавьте по каплям раствор гидроксида натрия до образования осадков. Отметьте цвет осадков. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Каждый из полученных осадков разделите на две части. На одну часть подействуйте соляной кислотой, а на другую – раствором щелочи.

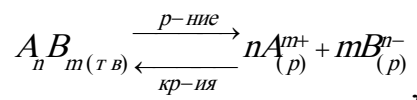
Запись данных опыта. Полученные данные занести в таблицу

Формула взятой соли	Формула полученного гидроксида	Растворимость гидроксида		Заключение о характере гидроксида
		в кислоте	в щелочи	
CuSO ₄				
ZnSO ₄				
MnSO ₄				
Al ₂ (SO ₄) ₃				

Какие электролиты называются амфотерными? Растворение гидроксидов в кислоте или в щелочи выразите молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

1.3.3 Производство растворимости. Водородный показатель. Гидролиз солей

Для насыщенного раствора малорастворимого или нерастворимого сильного электролита A_nB_m, находящегося в равновесии с его твердой фазой, будет характерен следующий обратимый процесс:



для которого

$$PP(A_n B_m) = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m \quad (1.34)$$

Таким образом, гетерогенное равновесие «осадок – насыщенный раствор» подчиняется правилу произведения растворимости: произведение концентраций ионов электролита, содержащихся в его насыщенном растворе, возведенных в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется произведением растворимости (ПР).

Условия образования осадков

ПР = $[A]^x [B]^y$ – насыщенный раствор. Осадок не выпадает.

ПР > $[A]^x [B]^y$ – раствор ненасыщенный. Осадок не выпадает.

ПР < $[A]^x [B]^y$ – раствор пересыщенный раствор. Выпадает осадок.

Важнейшей характеристикой растворов электролитов является водородный показатель (рН), который определяет реакцию среды в растворе. Водородный показатель определяется концентрацией ионов водорода в растворе:

$$pH = - \lg[H^+], \quad (1.35)$$

где $[H^+]$ – концентрация ионов водорода.

Эту же зависимость можно записать:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad (1.36)$$

Вода – слабый электролит, диссоциирующий на ионы водорода и гидроксильные ионы:



В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов одинаковы.

При 25 °С концентрация этих ионов составляет 10^{-7} моль/дм³.

Произведение концентраций этих ионов – величина постоянная:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (1.37)$$

Эта зависимость называется **ионным произведением воды**. В нейтральных водных растворах, как и в чистой воде, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/дм³. Значит, в нейтральной среде рН = $-\lg(10^{-7}) = 7$. В кислой среде $[H^+] > [OH^-]$, рН < 7. В щелочной среде $[H^+] < [OH^-]$ и рН > 7.

Существуют различные методы измерения pH. Приблизительно реакцию среды возможно определить при помощи специальных реактивов, или **индикаторов**, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода. Наиболее распространёнными индикаторами являются: метиловый оранжевый, фенолфталеин, лакмус. Будучи введенными в исследуемый раствор, индикаторы диссоциируют по одному из следующих механизмов:



Индикатор	Цвет индикатора	Цвет индикатора в растворе щелочи	Цвет индикатора в растворе кислоты
Лакмус	Фиолетовый	Синий	Красный
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый	Бесцветный
Метилоранж	Оранжевый	Желтый	Красный

Реакция обменного взаимодействия химического соединения с молекулами воды с образованием слабого электролита называется гидролизом. Причиной гидролиза является нарушение равновесия электролитической диссоциации воды, а его движущей силой – образование малодиссоциированного вещества. Гидролиз соединений сопровождается изменением pH раствора.

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

а) слабым основанием и сильной кислотой (реакция среды кислая), гидролиз по катиону;

б) сильным основанием и слабой кислотой (реакция среды щелочная), гидролиз по аниону;

в) слабым основанием и слабой кислотой (реакция среды близка к нейтральной и определяется по более сильному электролиту), гидролиз по катиону и аниону.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, не гидролизуются.

Количественными характеристиками взаимодействия солей с водой является **степень гидролиза (h)** и **константа гидролиза (K_h)**, связанные соотношением:

$$K_h = h^2 C_{\text{Соли}} \qquad (1.38)$$

где $C_{\text{Соли}}$ – молярная концентрация соли.

Константа гидролиза и концентрация водородных ионов для различных случаев гидролиза могут быть вычислены по ионному произведению воды (K_w) и константам диссоциации слабого основания ($K_{\text{АОН}}$) или слабой кислоты ($K_{\text{НВ}}$) (приложение Г).

Таблица 1.5 – Константы гидролиза и концентрация водородных ионов в растворах солей, подвергающихся гидролизу

Случай гидролиза	Константа гидролиза	Концентрация водородных ионов
1. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой	$K_h = K_W / K_{AOH}$	$[H^+] = \sqrt{K_W \cdot C_{СОЛИ} / K_{AOH}}$
2. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой	$K_h = K_W / K_{HВ}$	$[H^+] = \sqrt{K_W \cdot K_{HВ} / C_{СОЛИ}}$
3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой	$K_h \cong K_W / K_{AOH} \cdot K_{HВ}$	$[H^+] \cong \sqrt{K_W \cdot K_{HВ} / K_{AOH}}$

Примеры решения задач

Пример 1. Произведение растворимости йодида свинца (II) при 20 °С равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите растворимость соли (в моль/дм³) при указанной температуре.

Решение. Уравнение электролитической диссоциации растворенной соли:



Уравнение гетерогенного равновесия в растворе:



Обозначим искомую растворимость PbI_2 через s (моль/дм³):

$$s = C(PbI_2)$$

Концентрация растворившейся соли PbI_2 в насыщенном растворе составляет s ; за счет диссоциации данного сильного электролита в соответствии со стехиометрическими соотношениями в растворе содержится s моль/дм³ ионов Pb^{2+} и $2s$ моль/дм³ ионов I^- , т.е. $[Pb^{2+}] = s$; $[I^-] = 2s$.

Согласно правилу произведения растворимости и с учетом приведенных соотношений:

$$IP_{PbI_2} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{IP_{PbI_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

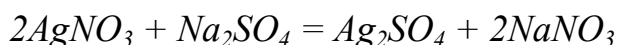
Ответ: $S = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

Пример 2. *Определить, выпадает ли осадок после сливания равных объёмов 0,00015 М растворов нитрата серебра и сульфата натрия.*

Осадок выпадает, если произведение молярных концентраций ионов окажется больше произведения растворимости:

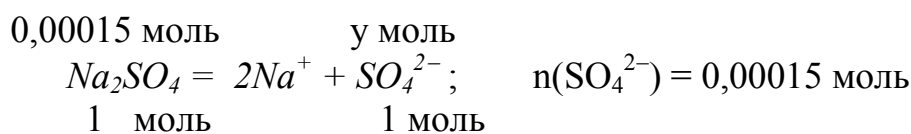
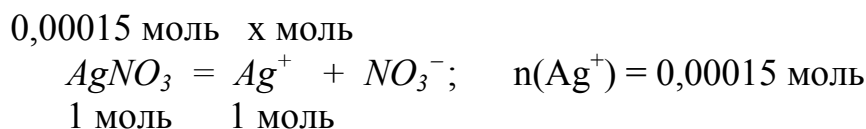
$$C_{Ag^+}^2 \cdot C_{SO_4^{2-}} > ПРАg_2SO_4$$

Молекулярное уравнение реакции:



Ионно-молекулярное уравнение реакции: $2Ag^+ + SO_4^{2-} = Ag_2SO_4$

1. Вычислим количества вещества ионов Ag^+ и SO_4^{2-} в 1 дм³ растворов их солей:



2. После сливания растворов объём раствора равен 2 дм³, поэтому

$$C(Ag^+) = \frac{n(Ag^+)}{V} = \frac{0,00015}{2} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{дм}^3$$

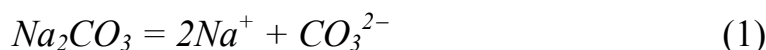
$$C(SO_4^{2-}) = \frac{0,00015}{2} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{дм}^3$$

$$3. \quad C_{Ag^+}^2 \cdot C_{SO_4^{2-}} = (7,5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 7,5 \cdot 10^{-5} = 4,2 \cdot 10^{-13}$$

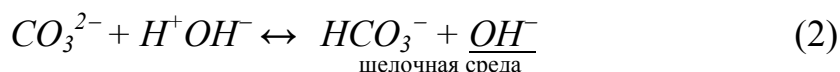
$$ПРАg_2SO_4 = 1,2 \cdot 10^{-5} > C_{Ag^+}^2 \cdot C_{SO_4^{2-}} \quad \text{Осадок не выпадает.}$$

Пример 3. *Составить уравнение гидролиза карбоната натрия, указать реакцию среды.*

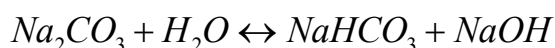
1. Записываем уравнение диссоциации соли:



2. Ион от слабого электролита – угольной кислоты – (CO_3^{2-}) взаимодействует с водой с образованием гидрокарбонат-аниона



3. Составляем молекулярное уравнение гидролиза, для этого к отрицательно заряженным ионам из уравнения (2) добавляем катионы Na^+ , присутствующие в растворе карбоната натрия (уравнение (1)):



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Определите, выпадет ли (да, нет) осадок после сливания равных объёмов 0,005 М растворов указанных реагентов при 25 °С.

1) AgNO_3 и KI	12) CsBr и KIO_3
2) CaCl_2 и Na_2SO_4	13) AgNO_3 и KBr
3) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S	14) NaClO_4 и KCl
4) AgNO_3 и NaBrO_3	15) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$
5) MgSO_4 и NaOH	16) CsNO_3 и KMnO_4
6) BaCl_2 и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	17) FeCl_2 и Na_2S
7) KOH и FeCl_2	18) CdCl_2 и NaOH
8) SrCl_2 и Na_2CrO_4	19) LiCl и K_2CO_3
9) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и KOH	20) ZnCl_2 и Na_2S
10) NiCl_2 и Na_2S	21) AgNO_3 и KI
11) NaF и LiCl	22) BaCl_2 и Na_2SO_4

Задание 2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза (если он протекает) следующих солей. Укажите реакцию среды.

Вариант	Формулы солей
1	Na_3PO_4 , ZnSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$
2	K_2SiO_3 , MgCl_2 , NaClO_4 , NH_4NO_2
3	Na_2Se , CoSO_4 , BaI_2 , NH_4NO_2
4	Na_2SO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, KBr , $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
5	K_2CO_3 , NiSO_4 , Li_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$
6	Rb_2CO_3 , CoCl_2 , KMnO_4 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$
7	K_2SiO_3 , ZnI_2 , NaNO_3 , NH_4ClO
8	NaCN , NiI_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
9	CH_3COONa , MnSO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$
10	Rb_2S , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, LiClO_4 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
11	Li_3PO_4 , ZnSO_4 , BaCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$

Вариант	Формулы солей
12	K_2S , $Fe(NO_3)_3$, $NaCl$, NH_4CH_3COO
13	K_3PO_4 , $CrCl_3$, $KMnO_4$, $(NH_4)_2CO_3$
14	Na_2S , $FeSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, NH_4NO_2
15	K_2SO_3 , $FeCl_3$, $Ca(NO_3)_2$, $(NH_4)_2S$
16	Na_2CO_3 , $Ni(NO_3)_2$, $NaCl$, NH_4NO_2
17	Li_2S , $Fe_2(SO_4)_3$, $NaMnO_4$, $(NH_4)_2CO_3$
18	K_3PO_4 , $CuCl_2$, Na_2SO_4 , $(NH_4)_2Se$
19	Na_2SO_3 , $Cr_2(SO_4)_3$, $CaCl_2$, NH_4CH_3COO
20	Na_2S , $Cr_2(NO_3)_3$, KNO_3 , $(NH_4)_2SO_3$
21	$Ca(NO_2)_2$, $ZnCl_2$, $BaCl_2$, NH_4NO_2
22	Na_3PO_4 , $CuSO_4$, $Ca(MnO_4)_2$, NH_4CN

Лабораторная работа «Гидролиз солей»

Цель работы: ознакомиться с особенностями протекания реакций ионного обмена, изучить важнейшие случаи гидролиза солей.

Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей.

Выполнение опыта. В семь пробирок до 1/3 их объема налейте: в первую – дистиллированную воду, во вторую – раствор соляной кислоты, в третью – раствор гидроксида натрия, в четвертую – раствор ацетата натрия, в пятую – раствор нитрата алюминия, в шестую – раствор хлорида калия, в седьмую – раствор карбоната аммония. В каждую пробирку добавьте по 2–3 капли лакмуса. Первые три пробирки используйте в качестве контрольных.

По изменению окраски лакмуса сделайте вывод о реакции среды в растворе.

Запись данных опыта. Полученные результаты свести в таблицу:

№ пробирки	Формула соли	Окраска лакмуса	Реакция среды	РН раствора (pH<7, pH=7, pH>7)
1	H_2O	фиолетовый	нейтральная	
2	HCl	красный	кислая	
3	$NaOH$	синий	щелочная	
4	CH_3COONa			
5	$Al(NO_3)_3$			
6	KCl			
7	$(NH_4)_2CO_3$			

Какие из исследуемых солей подверглись гидролизу? Напишите ионные и молекулярные уравнения реакций их гидролиза. Сделайте

общие выводы о реакции среды в растворах солей, образованных:

- а) сильным основанием и слабой кислотой;
- б) слабым основанием и сильной кислотой;
- в) слабым основанием и слабой кислотой;
- г) сильным основанием и сильной кислотой.

Опыт 2. Совместный гидролиз двух солей.

Выполнение опыта. В пробирку налейте 2–3 см³ раствора нитрата алюминия. Добавьте такое же количество раствора карбоната натрия. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции совместного гидролиза двух солей, приведшее к образованию гидроксида алюминия, в ионной и молекулярной форме. Почему не образовалось карбоната алюминия?

Опыт 3. Факторы, влияющие на степень гидролиза.

1. Влияние температуры на степень гидролиза соли

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 1/2 её объёма дистиллированной воды и внесите 1–2 микрошпателя ацетата натрия. Туда же добавьте 2–3 капли фенолфталеина и нагрейте раствор до кипения. Наблюдайте, как меняется окраска фенолфталеина в растворе.

Запись данных опыта. Напишите молекулярное и ионное уравнения гидролиза этой соли. На основании изменения окраски фенолфталеина сделайте вывод, как изменилась концентрация ионов OH^- в растворе? В каком направлении смещается равновесие гидролиза? Сделайте вывод о влиянии температуры на степень гидролиза соли.

2. Влияние силы кислоты, образующей соль, на степень ее гидролиза

Выполнение опыта. В две пробирки до 1/2 их объёма налейте дистиллированной воды. В одну внесите 1–2 микрошпателя кристаллов сульфата натрия, а в другую – столько же кристаллов карбоната натрия.

В каждую пробирку добавьте по 2–3 капли фенолфталеина. Отметьте, в растворе какой соли окраска фенолфталеина более интенсивна?

Запись данных опыта. Напишите молекулярные и ионные уравнения гидролиза каждой соли (по первой ступени). В растворе какой соли концентрация ионов OH^- более высокая? Степень гидролиза какой соли больше? Почему? Сделайте вывод о влиянии силы кислоты, образующей соль, на степень ее гидролиза.

Тема 1.4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1.4.1 Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов.

Степень окисления – условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов.

Степень окисления может иметь положительное, отрицательное и нулевое значение: H_2^0 , $\text{H}_2^+\text{O}^{-2}$, $\text{H}_2^+\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$.

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

– степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0 ; S^0);

– алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона;

– постоянную степень окисления имеют атомы:

1) +1 – металлы I А группы (щелочные);

2) +2 – металлы II А группы (щелочно-земельные);

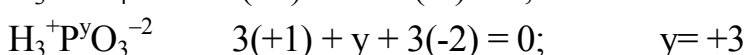
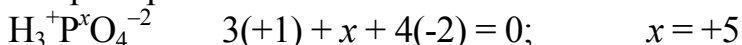
3) +3 – элементы III А группы;

4) +1 – водород (в гидридах металлов –1: Na^+H^-);

5) -1 – фтор (H^+F^-);

6) -2 – кислород в соединениях (в пероксидах: H_2^+O_2^- ; в оксиде фтора: F_2O^{+2}).

Например:



Окислением называется процесс *отдачи* электронов. Вещество, в состав которого входит элемент, отдающий электроны и, вследствие этого, повышающий свою степень окисления, называется *восстановителем*.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов. Вещество, в состав которого входит элемент, принимающий электроны и, вследствие этого, понижающий свою степень окисления, называется *окислителем*.

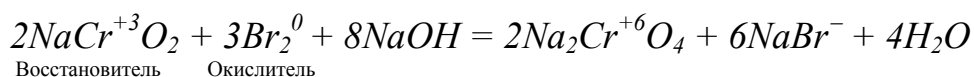
Атомы в высшей степени окисления могут быть только окислителями. Например, азотная кислота во всех окислительно-восстановительных реакциях ведёт себя как окислитель, т. к. атом азота в молекуле HNO_3 находится в высшей степени окисления +5. Если атом некоторого элемента находится в низшей степени окисления, то он не может принимать электроны и далее понижать степень окисления, т. е. он не может быть окислителем. Атомы в низшей степени окисления

могут быть только восстановителями. Например, иодид калия проявляет за счёт йодид-иона только восстановительные свойства, т. к. атом йода имеет низшую степень окисления – минус 1. Если степень окисления элемента промежуточная, то в зависимости от условий реакции этот элемент может проявлять как свойства восстановителя, так и свойства окислителя. Некоторые вещества, содержащие в своём составе атомы в промежуточной степени окисления, могут в одной и той же реакции выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Наиболее характерна эта реакция для неметаллов.

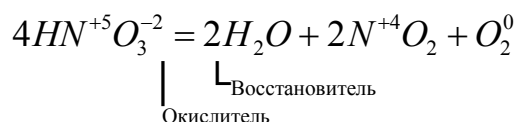
Высшая степень окисления для большинства элементов металлов и неметаллов равна номеру группы. Низшая степень окисления для металлов равна нулю, для неметаллов – номер группы минус 8.

Классификация окислительно-восстановительных реакций

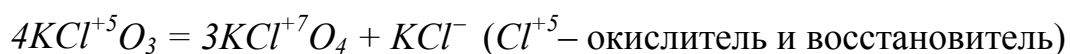
1. **Межмолекулярные ОВР** – химические реакции, в которых окислитель и восстановитель молекулы разных веществ:



2. **Внутримолекулярные ОВР** – реакции, в которых окислитель и восстановитель – это разные атомы, входящие в состав молекул одного вещества:



3. **Реакции диспропорционирования** – ОВР, в которых окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента в одинаковой степени окисления:



Составление уравнений ОВР

Окислительно-восстановительные реакции описываются уравнениями реакций, которые отображают количество веществ, вступивших во взаимодействие, и получившихся продуктов. Для составления уравнений ОВР используют или **метод электронного баланса** (метод схем), или **электронно-ионного баланса** (метод полуреакций).

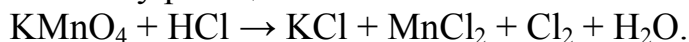
Метод электронного баланса более универсален, так как позволяет устанавливать стехиометрические отношения в ОВР в любых гомо- и гетерогенных системах.

Метод электронного баланса – метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем, равно числу электронов, получаемых окислителем.

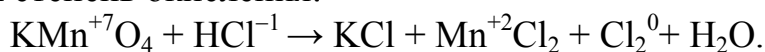
Алгоритм подбора коэффициентов в уравнениях ОВР методом электронного баланса.

Уравнение составляется в несколько стадий:

1. Записать схему реакции:



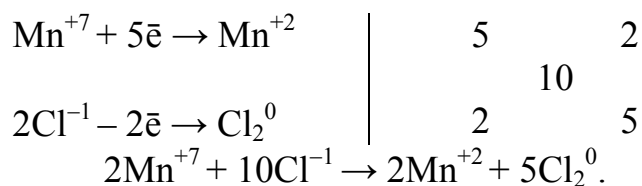
2. Проставить степени окисления над знаками элементов, изменяющих степень окисления:



3. Выделить элементы, изменяющие степени окисления и определить число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем:



4. Уравнять число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:



5. Подобрать коэффициенты для остальных участников реакции:



Коэффициенты подбираются в последовательности: **соль, кислота или основание, вода.**

6. Осуществить проверку числа *атомов кислорода* в правой и левой частях уравнения.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Расставить коэффициенты методом электронного баланса, указать окислители и восстановители:

Вариант 1	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HIO}_3 + \text{HCl}$ $\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH}$
Вариант 2	$\text{H}_2\text{S} + \text{HNO}_3 (\text{конц}) = \text{S} + \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Вариант 3	$P + HNO_3 \text{ (конц)} = H_3PO_4 + NO_2\uparrow + H_2O$ $Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2SO_4$
Вариант 4	$CuS + HNO_3 \text{ (конц)} = CuSO_4 + NO_2\uparrow + H_2O$ $B + NaOH + O_2 = NaBO_2 + H_2O$
Вариант 5	$FeSO_4 + HNO_3 \text{ (конц)} = Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + H_2SO_4 + H_2O$ $NH_3 + Br_2 = N_2 + NH_4Br$
Вариант 6	$HClO_4 + SO_2 + H_2O = HCl + H_2SO_4$ $Mg + HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + N_2O + H_2O$
Вариант 7	$Cr_2O_3 + NaNO_3 + NaOH = Na_2CrO_4 + NaNO_2 + H_2O$ $Ag_2S + HNO_3 = AgNO_3 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$
Вариант 8	$Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH = K_2FeO_4 + KNO_2 + H_2O$ $H_2S + HClO = S + HCl + H_2O$
Вариант 9	$Ca_3(PO_4)_2 + C + SiO_2 = CaSiO_3 + P + CO$ $NO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 = N_2 + Fe_2(SO_4)_3 + HNO_3 + H_2O$
Вариант 10	$NaBrO_3 + NaBr + H_2SO_4 = Br_2 + Na_2SO_4 + H_2O$ $PbS + PbO = Pb + SO_2$
Вариант 11	$KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 = MnSO_4 + S + K_2SO_4 + H_2O$ $Cl_2 + NaOH = NaClO_3 + NaCl + H_2O$
Вариант 12	$KCrO_2 + H_2O_2 + KOH = K_2CrO_4 + H_2O$ $SO_2 + HNO_3 \text{ (конц)} = NO_2 + H_2SO_4$
Вариант 13	$HNO_3 \text{ (разб)} + CuS = CuSO_4 + NO + H_2O$ $Na_2SO_4 \text{ (ТВ)} + C = Na_2S + CO$
Вариант 14	$KClO_3 + K_2CO_3 + Cr_2O_3 = K_2CrO_4 + CO_2 + KCl$ $FeO + HNO_3 \text{ (конц)} = Fe(NO_3)_3 + NO_2 + H_2O$
Вариант 15	$HNO_3 \text{ (разб)} + CuS = Cu(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$ $ZnS + H_2SO_4 \text{ (конц)} = ZnSO_4 + SO_2 + H_2O$
Вариант 16	$FeCl_2 + KNO_3 + HCl = FeCl_3 + KCl + NO + H_2O$ $PbO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + O_2 + H_2O$
Вариант 17	$MnO_2 + Br_2 + KOH = K_2MnO_4 + KBr + H_2O$ $CuCl + HNO_3 = Cu(NO_3) + HCl + NO_2 + H_2O$
Вариант 18	$NaCrO_2 + Br_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$ $NaH_2PO_2 + H_2O_2 + NaOH = Na_2HPO_3 + H_2O$
Вариант 19	$PH_3 + HNO_3 \text{ (конц)} = H_3PO_4 + NO_2 + H_2O$ $H_2O_2 + CrCl_3 + NaOH = Na_2CrO_4 + NaCl + H_2O$
Вариант 20	$HNO_3 \text{ (конц)} + S = H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$ $H_2SO_4 + KBr = SO_2 + Br_2 + KHSO_4 + H_2O$
Вариант 21	$H_2O_2 + CrCl_3 + NaOH = Na_2CrO_4 + H_2O + NaCl$ $H_3PO_2 + H_2O + Cl_2 = H_3PO_4 + HCl$
Вариант 22	$AuCl_3 + H_2O_2 = Au + O_2 + HCl$ $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_3 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

Лабораторная работа «Окислительно-восстановительные реакции»

Цель работы: изучить особенности протекания окислительно-восстановительных реакций, научиться уравнивать ОВР методом электронного баланса.

Опыт 1. Окислительные свойства $KMnO_4$.

Выполнение опыта. В три пробирки налейте по 1–2 см³ раствора перманганата калия. В первую пробирку добавьте 1–2 см³ 2н раствора серной кислоты, во вторую – столько же 2н раствора гидроксида натрия, в третью – такое же количество воды.

Во все три пробирки внесите по два микрошпателя кристаллического сульфита натрия (Na_2SO_3) и перемешайте растворы до полного растворения кристаллов. Отметьте изменение окраски во всех трех случаях.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций восстановления $KMnO_4$ в кислой, щелочной и нейтральной средах. До какой степени окисления восстанавливается $KMnO_4$ в растворах с $pH < 7$, $pH = 7$, $pH > 7$? (соединения марганца в различных степенях имеют различные окраски: ион MnO_4^- – имеет фиолетовую окраску, ион MnO_4^{2-} – зеленую, ион Mn^{2+} – в слабо концентрированных растворах практически бесцветен, MnO_2 и $Mn(OH)_2$ являются труднорастворимыми веществами бурого цвета). Сделайте вывод, чем является $KMnO_4$ в ОВР и почему?

Опыт 2. Восстановительные свойства йодида калия.

Выполнение опыта. В пробирку налейте 2 см³ раствора KI, прилейте 1–2 см³ 2н раствора H_2SO_4 и добавьте 1–2 см³ раствора $KMnO_4$. Отметьте исчезновение окраски раствора $KMnO_4$.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции. Сделайте вывод, чем является KI в ОВР и почему?

Опыт 3. Окислительные свойства $K_2Cr_2O_7$.

Выполнение опыта. К 2 см³ раствора $K_2Cr_2O_7$ прилейте 1–2 см³ 2н раствора H_2SO_4 и прибавьте немного кристаллического сульфита натрия (Na_2SO_3). Как изменилась окраска раствора?

Запись данных опыта. Напишите соответствующее окислительно-восстановительное уравнение реакции. Укажите, что является в ОВР восстановителем и окислителем и почему?

Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства солей азотистой кислоты.

Выполнение опыта:

а) к 1–2 см³ раствора KI прилейте 1–2 см³ 2н раствора H_2SO_4 , добавьте несколько капель раствора KNO_2 . Отметьте изменения;

б) к 1–2 см³ раствора KMnO₄ прилейте 1–2 см³ 2н раствора серной кислоты и 1–2 см³ раствора KNO₂. Отметьте происходящие изменения.

Запись данных опыта. Напишите соответствующие окислительно-восстановительные уравнения реакций. Укажите, что является восстановителем и окислителем. Сделайте вывод, почему KNO₂ обладает окислительно-восстановительной двойственностью?

1.4.2 Электрохимические процессы. Гальванический элемент

Химические процессы, сопровождающиеся возникновением электрического тока в системе или вызываемые им, называются **электрохимическими**.

К этим видам процессов относятся:

- 1) окислительно-восстановительные процессы;
- 2) процессы, протекающие в гальванических элементах и аккумуляторах;
- 3) электролитические процессы (электролиз).

*Устройства, которые применяют для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию, называются **гальваническими элементами** или **химическими источниками электрической энергии (ХИЭЭ)**.*

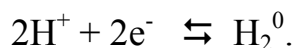
К ним относятся гальванические элементы и аккумуляторы.

Простейший гальванический элемент состоит из двух электродов, погружённых в растворы электролитов, содержащих одноимённые ионы. В системе металл-электролит на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, блокирующий поверхность металла. Образовавшаяся пограничная разность потенциалов получила название **электродного потенциала металла**.

Стандартным электродным потенциалом металла ($\varphi^{\circ}_{Me^{n+}/Me}$) называется такой потенциал, который возникает на металлической пластинке, находящейся в контакте с одноимёнными ионами в растворе с концентрацией их 1 моль/дм³.

Он зависит от температуры и рассчитывается относительно потенциала стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю при всех температурах.

Условное обозначение водородного электрода H₂, Pt | H⁺. Равновесие на водородном электроде можно представить уравнением:



Величина стандартного электродного потенциала металла зависит не только от природы металла, но и от величины заряда его ионов в растворе.

$$\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В} \quad \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,036 \text{ В}$$

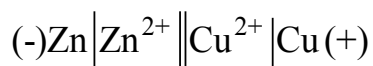
В зависимости от величин стандартных электродных потенциалов при 25 °С (298 К) все металлы расположены в *ряд напряжений* или ряд активности металлов (см. приложение Е). Если концентрация соли металла отличается от величины 1 моль/дм³, то значение электродного потенциала металла рассчитывается на основании **уравнения Нернста**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (1.39)$$

где n – заряд иона металла; $C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация ионов металла (моль/дм³).

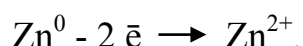
Схема гальванического элемента

Если составить гальванический элемент из цинкового и медного электродов, то схематически его можно представить так:

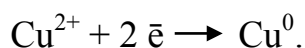


$$\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В} \quad \varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 \text{ В}$$

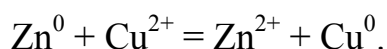
Цинк как более активный металл (т. е. металл, имеющий меньшее значение стандартного электродного потенциала) является анодом. На аноде идёт процесс окисления:



Медь как менее активный металл (т. е. металл, имеющий большее значение стандартного электродного потенциала) является катодом. На катоде идёт процесс восстановления:



Суммарно процесс можно выразить так:



В случае разомкнутой цепи процесс быстро достигает равновесного состояния и приостанавливается.

В случае замыкания цепи избыточные электроны с цинкового электрода «потекут» на медный электрод и в цепи возникнет электрический ток, который можно измерить с помощью гальванометра.

Каждый гальванический элемент характеризуется значением E (*электродвижущей силы*). Она рассчитывается как *разность электродных потенциалов катода и анода в разомкнутом элементе* (и всегда положительна):

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} > 0 \quad \text{или} \quad E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} > 0.$$

Примеры

Пример 1. Вычислить электродный потенциал цинкового электрода, погружённого в раствор соли $ZnSO_4$ с концентрацией $0,0001$ моль/дм³.

1. По таблице приложения находим, что $\varphi^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ В.

2. Учитывая, что $C_M ZnSO_4 = C_{Zn^{2+}} = 10^{-4}$ моль/дм³, рассчитаем электродный потенциал цинкового электрода по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg 10^{-4} = -0,76 - 0,118 = -0,878 \text{ В.}$$

Пример 2. Составить схемы гальванических элементов, в которых никель был бы: а) анодом; б) катодом.

а) никель – анод.

По таблице приложения находим $\varphi^{\circ}_{Ni^{2+}/Ni} = -0,250$ В, подбираем ему катод, т. е. металл, имеющий большее значение стандартного электродного потенциала. Очевидно, что это любой металл, стоящий в таблице ниже никеля: водород, свинец, сурьма, медь и т. д.

Схема элемента: $(-) Ni | Ni^{2+} || Pb^{2+} | Pb(+);$

б) никель – катод.

Рассуждая аналогично, подбираем для никеля анод, т. е. металл, имеющий меньшее значение электродного потенциала. Это может быть любой металл, стоящий в таблице выше никеля: кадмий, железо, цинк и т. д.

Схема элемента: $(-) Fe | Fe^{2+} || Ni^{2+} | Ni(+).$

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Составить схемы гальванических элементов, написать уравнения протекающих в них электродных процессов и рассчитать ЭДС этих элементов для вариантов:

Вариант	Параметры 1 электрода		Параметры 2 электрода	
	Металл	$C_{Me^{n+}}$, моль/дм ³	Металл	$C_{Me^{n+}}$, моль/дм ³
1	никель	0,001	алюминий	0,1
2	железо	0,01	медь	0,1
3	цинк	0,05	серебро	0,03
4	цинк	0,005	висмут	0,1
5	хром (III)	0,05	медь	0,001
6	магний	0,5	никель	0,02
7	никель	0,01	водород	0,01
8	алюминий	0,05	серебро	0,001
9	марганец	0,005	никель	0,1
10	железо	0,0001	сурьма	0,01
11	кадмий	0,01	ртуть (II)	0,01
12	свинец	0,05	платина	0,05
13	алюминий	0,005	золото (III)	0,1
14	медь (II)	0,01	серебро	0,001
15	магний	0,001	висмут	0,01
16	алюминий	0,01	хром (III)	0,1
17	цинк	0,01	серебро	0,001
18	кобальт	0,01	свинец	0,001
19	никель	0,0001	золото (III)	0,001
20	хром (III)	0,01	палладий	0,01
21	марганец	0,01	магний	0,1
22	серебро	0,001	медь	0,001

Лабораторная работа «Гальванический элемент»

Цель работы: научиться составлять гальванический элемент, изучить процессы, протекающие при его работе.

Опыт 1. Приготовление гальванического элемента.

Выполнение опыта. В один стакан, доверху заполненный 1М раствором сульфата меди, опустите медную пластинку, а во второй, заполненный 1М раствором сульфата цинка, – цинковую пластинку. Оба раствора соедините между собой с помощью электролитного мостика. С помощью проводников присоедините пластинки к вольтметру. Наблюдайте отклонение стрелки вольтметра.

Запись данных опыта. Рассчитайте значения электродного потенциала по преобразованному уравнению Нернста для каждого из электродов, определите анод и катод. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают на электродах, напишите схемы? Напишите ионное и молекулярное уравнения реакции, протекающей при работе гальванического элемента. Составьте схему

гальванического элемента, вычислите его ЭДС. В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи?

Опыт 2. Составление концентрационного гальванического элемента.

Выполнение опыта. В два стакана с 1 М и 0,01 М растворами сульфата меди опустите в каждый медную пластинку, соедините оба раствора между собой электролитным мостиком. С помощью проводников подсоедините медные пластинки к гальванометру. Отклоняется ли стрелка гальванометра?

Запись данных опыта. Вычислите электродный потенциал каждого электрода, определите анод и катод. Какие окислительно-восстановительные процессы протекают на электродах, запишите их? Напишите ионное и молекулярное уравнения реакции, протекающей при работе гальванического элемента. Составьте схему гальванического элемента, вычислите его ЭДС. В каком направлении перемещаются электроны во внешней цепи?

Опыт 3. Значение гальванических пар при растворении металлов в кислоте.

Выполнение опыта. В пробирку с 2н серной кислотой опустите гранулу цинка. Что наблюдаете? Коснитесь медной проволокой кусочка цинка в пробирке. Как изменяется интенсивность выделения водорода, и на каком из металлов он выделяется? Что происходит при нарушении контакта между металлами?

Запись данных опыта. Опишите наблюдаемые явления и объясните их. Составьте схему образовавшегося микрогальванического элемента и напишите процессы, протекающие при его работе. Укажите направление перехода электронов в паре «медь – цинк».

1.4.3 Коррозия металлов

Коррозией металлов называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды. Все коррозионные процессы протекают самопроизвольно с уменьшением энергии Гиббса.

По механизму протекания различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток. В процессе химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металлов с окислителем окружающей среды, в результате которого между ними совершается обмен электронами, т. е. протекает обычная ОВР. Примером может служить окисление металлов кислородом воздуха при высоких температурах: $Me + O_2 \rightarrow MeO$.

Электрохимическая коррозия – разрушение металла в среде электролита в результате реакций электрохимического характера. Эта коррозия обусловлена двумя раздельно протекающими процессами – анодным и катодным. В практике часто имеют дело с контактом двух различных металлов. При наличии электролита самопроизвольно возникает коррозионный гальванический элемент.

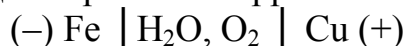
При электрохимической коррозии различают атмосферную коррозию (в нейтральной среде как в присутствии кислорода, так и при его отсутствии) и коррозию в кислой среде (как в присутствии кислорода, так и при его отсутствии).

Рассмотрим, например, коррозию железа, контактирующего с медью, в различных условиях. Эти металлы имеют следующие значения φ^0 :

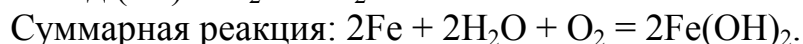
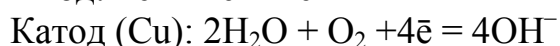
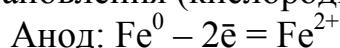
$$\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 \text{ В}; \varphi^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ В}.$$

1. Атмосферная коррозия (в нейтральной среде в присутствии кислорода).

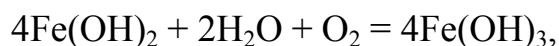
Схема возникающего при этом коррозионного элемента:



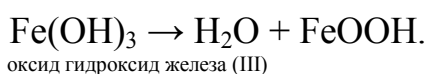
На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (кислородная деполяризация):



Первичным продуктом коррозии является гидроксид железа (II). При атмосферных условиях протекают вторичные процессы, связанные с его окислением до гидроксида железа (III)



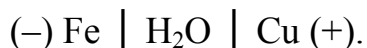
который, теряя молекулу воды, превращается в ржавчину:



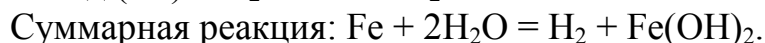
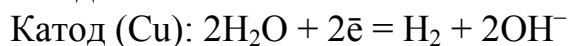
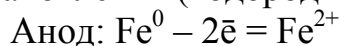
оксид гидроксид железа (III)

2. Коррозия в нейтральной среде в отсутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



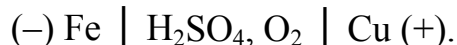
На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (водородная деполяризация):



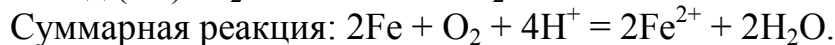
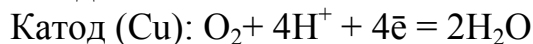
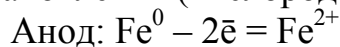
Продуктом коррозии, как и в первом случае, является гидроксид железа (II), который далее превращается в гидроксид железа (III) и далее в ржавчину.

3. Коррозия железа в растворе серной кислоты в присутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (кислородная деполяризация):



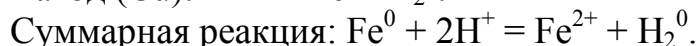
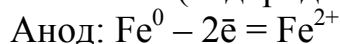
Продуктом коррозии является соль – сульфат железа.

4. Коррозия железа в растворе хлороводородной кислоты в отсутствии кислорода.

Схема коррозионного гальванического элемента:



На аноде протекает процесс окисления, а на катоде – процесс восстановления (водородная деполяризация):



Продуктом коррозии является соль – хлорид железа (II) – FeCl_2 .

Для оценки скорости коррозии используют показатели коррозии: *весовой, объемный, токовый и глубинный.*

Весовой показатель коррозии K_m ,

$$K_m = \frac{m - m_0}{S \cdot \tau} \quad (1.40)$$

где m – конечная масса испытуемого образца, г; m_0 – масса образца до коррозии, г; S – площадь поверхности корродируемого металла, м^2 ; τ – время процесса коррозии, ч.

Если $m > m_0$, имеем положительный показатель коррозии, (продукты коррозии остаются на поверхности образца), если $m < m_0$, то показатель коррозии отрицательный (металл растворяется).

Объемный показатель коррозии K_V

$$K_V = \frac{V}{S \cdot \tau}, \quad (1.41)$$

где V – объем выделившегося газа, см³; S – площадь поверхности корродируемого металла, м²; τ – время процесса коррозии, ч.

Весовой показатель коррозии связан с объемным показателем формулой

$$K_m = \frac{M_3(Me) \cdot K_V}{V_3(\Gamma)} \quad (1.42)$$

где $M_3(Me)$ – молярная масса эквивалента металла, г/моль; $V_3(\Gamma)$ – молярный объем эквивалента газа (н.у.), см³/моль.

Весовой показатель коррозии связан с токовым:

$$i = \frac{K_m}{q_{Me}} = \frac{K_m \cdot n \cdot F}{M} \quad (1.43)$$

где i – анодная плотность тока коррозии металла, А/м²; n – число электронов; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; q_{Me} – электрохимический эквивалент металла, г/А·ч; M – молярная масса металла, г/моль.

Глубинный показатель коррозии (Π), мм/год, показывает скорость коррозии:

$$\Pi = \frac{\Delta m \cdot 8,76}{\tau \cdot S \cdot \rho}, \quad (1.44)$$

где Δm – масса металла, разрушенного за время коррозии, г; τ – время коррозии, ч; S – площадь поверхности корродируемого металла, м²; ρ – плотность корродируемого металла, г/см³; 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения.

По величине Π можно определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

Таблица 1.6 – Классификация металлов по коррозионной стойкости

№ п/п	Группа стойкости	Глубинный показатель (П), мм/год	Балл
1	2	3	4
1	Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	От 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	От 0,005 до 0,01	3
		От 0,01 до 0,05	4
		От 0,05 до 0,1	5
4	Пониженно стойкие	От 0,1 до 0,5	6
		От 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	От 1,0 до 5,0	8
		От 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	Свыше 10,0	10

По скоростям коррозии и областям применения металлы, корродирующие равномерно, могут быть разделены на три группы:

1) скорость коррозии не превышает 0,15 мм/год: металлы обладают высокой коррозионной стойкостью, они пригодны для изготовления ответственных изделий (валы, поршни, пружины);

2) скорость коррозии от 0,15 до 1,5 мм/год: металлы при отсутствии повышенных требований к коррозионной стойкости могут применяться для изготовления емкостей, трубопроводов, корпусов вентилях, болтов;

3) скорость коррозии больше 1,5 мм/год: такие металлы в технике не используются.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Составить схемы коррозионных гальванических элементов, возникающих при контакте двух металлов в разных средах, написать уравнения протекающих в них электродных процессов для вариантов:

Вариант	Металл 1	Металл 2	Коррозионная среда
1	железо	медь	нейтральная среда в присутствии O ₂
2	никель	кадмий	нейтральная среда в отсутствии O ₂
3	железо	никель	кислая среда в присутствии O ₂
4	свинец	марганец	кислая среда в отсутствии O ₂
5	железо	цинк	нейтральная среда в присутствии O ₂
6	кадмий	кобальт	нейтральная среда в отсутствии O ₂
7	железо	алюминий	кислая среда в присутствии O ₂
8	медь	хром	кислая среда в отсутствии O ₂
9	железо	олово	нейтральная среда в присутствии O ₂
10	золото	серебро	нейтральная среда в отсутствии O ₂

Вариант	Металл 1	Металл 2	Коррозионная среда
11	железо	висмут	кислая среда в присутствии O ₂
12	цинк	медь	кислая среда в отсутствии O ₂
13	железо	свинец	нейтральная среда в присутствии O ₂
14	серебро	платина	нейтральная среда в отсутствии O ₂
15	железо	медь	кислая среда в присутствии O ₂
16	железо	олово	кислая среда в отсутствии O ₂
17	железо	хром	нейтральная среда в присутствии O ₂
18	медь	серебро	нейтральная среда в отсутствии O ₂
19	железо	кобальт	кислая среда в присутствии O ₂
20	алюминий	медь	кислая среда в отсутствии O ₂
21	железо	никель	нейтральная среда в присутствии O ₂
22	хром	медь	нейтральная среда в отсутствии O ₂

Задание 2. Склепанные железная и медная пластинки находятся в кислой среде (H⁺) и образуют контакт на площади 10 см². Составьте схему коррозионного ГЭ, возникающего в месте контакта, напишите уравнения электродных процессов и ионно-молекулярную суммарную реакцию процесса коррозии. Рассчитайте объемный, весовой и глубинный показатели коррозии, если за 2 ч процесса коррозии выделилось 0,9 см³ газа (н.у.). Плотность железа равна 7,9 г/см³.

Лабораторная работа «Коррозия металлов»

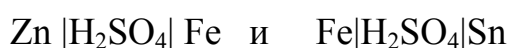
Цель работы: изучить процессы химической и электрохимической коррозии и методы защиты от нее.

Опыт 1. Электрохимическая коррозия железа.

Выполнение опыта

Качественная реакция на ионы Fe²⁺: в пробирку налейте 5 см³ дистиллированной воды, прибавьте по 1 см³ раствора сульфата железа (II) и гексацианоферрата (III) калия K₃[Fe(CN)₆]. Гексацианоферрат (III) калия является чувствительным реактивом на ионы Fe²⁺, с которым дает синее окрашивание за счет образования осадка турнбулевой сини Fe₃[Fe(CN)₆]₂.

Электрохимическая коррозия в кислой среде



В две пробирки налейте по 5 см³ дистиллированной воды и добавьте по 1 см³ раствора серной кислоты и гексацианоферрата (III) калия.

Возьмите две железные скрепки – одну с цинком, а другую с оловом и опустите их в приготовленные растворы. Через несколько

минут наблюдайте посинение раствора с парой металлов «железо – олово». Объясните появление ионов Fe^{2+} в растворе. Почему в растворе с парой «железо – цинк» синее окрашивание не появляется?

Электрохимическая коррозия в нейтральной среде – атмосферная коррозия

$\text{Zn} | \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Fe}$ и $\text{Fe} | \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Sn}$ (разберите теоретически)

Запись данных опыта. Напишите уравнение качественной реакции на ионы Fe^{2+} : в молекулярном и ионном виде. Опишите наблюдаемые явления и ответьте на поставленные вопросы. Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии в обоих случаях. Почему оцинкованное железо более устойчиво к коррозии, чем луженое? Напишите химические уравнения коррозии, назовите продукты коррозии в кислой среде и при атмосферной коррозии.

Опыт 2. Влияние ингибитора и стимулятора на скорость разрушения алюминия.

Ингибиторы – это вещества, которые при введении их в незначительном количестве в коррозионную среду заметно снижают скорость электрохимической коррозии металла или сплава. По механизму замедляющего действия ингибиторы подразделяются на анодные и катодные. Используемый в опыте ингибитор уротропин относится к катодным. Ингибиторы такого вида, адсорбируясь на катодных участках поверхности корродирующего металла, повышают перенапряжение выделения водорода.

Выполнение опыта

Налейте в три пробирки до 1/2 их объёма 0,5н раствора сульфата меди (II) CuSO_4 . Слегка подкислите растворы, добавив одинаковое количество (5–10 капель) 0,2н раствора серной кислоты H_2SO_4 . Первую пробирку оставьте контрольной, во вторую микрошпателем добавьте немного кристаллов хлорида натрия NaCl , а в третью – кристаллы уротропина и слегка взболтайте растворы.

Одновременно в три пробирки поместите кусочки алюминиевой проволоки, предварительно зачистив их наждачной бумагой.

Что вы наблюдаете? Сделайте выводы об интенсивности разрушения алюминия по величине слоя меди, выделившейся на алюминиевой проволоке, и количеству выделяющихся пузырьков газа.

Запись данных опыта

1. Отметьте, в какой из пробирок ускоряется течение реакции и в какой замедляется по сравнению с контрольной. Сделайте вывод, какое из веществ является активатором, а какое – ингибитором коррозии?

2. Напишите уравнения реакций, отражающих работу образовавшегося алюминиево-медного коррозионного гальванического элемента в кислой среде.

3. Запишите уравнение возможного процесса взаимодействия алюминия с разбавленной серной кислотой, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Опыт 3. Определение коррозионной стойкости стали и защитных покрытий на ней.

Выполнение опыта

Для испытания применяется капельный метод Г. В. Акимова. Данный метод позволяет быстро, на качественном уровне оценить коррозионную стойкость стали различных марок, а также эффективность разных защитных покрытий.

Каплю раствора, содержащего 40 см³ 0,4М раствора сульфата меди (II), 20 см³ 10%-го раствора NaCl и 0,8 см³ 0,1М раствора соляной кислоты, нанесите на поверхность стали, оцинкованного и луженого железа.

Отметьте время до изменения цвета капли от сине-голубого до красного (или черного). Продолжительность времени в минутах, между моментом нанесения капли и изменением ее цвета, служит характеристикой коррозионной стойкости металла и покрытия. Время (5 минут) является показателем хорошей коррозионной устойчивости.

Опыт повторите 2–3 раза.

Запись данных опыта

1. Результаты опыта занесите в таблицу:

Исследуемая поверхность	Время, мин			Среднее значение, мин
	1	2	3	

2. Сделайте вывод о коррозионной устойчивости металла и его покрытий. Какое покрытие более устойчиво к коррозии?

1.4.4 Электролиз

Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита. При электролизе катод подключается к отрицательному полюсу источника тока. Заряжен отрицательно, на нем происходит процесс восстановления (присоединение электронов). Анод – к положительному полюсу; заряжен

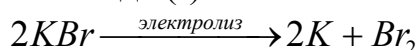
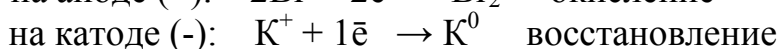
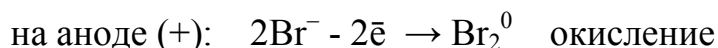
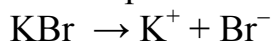
положительно, на нем происходит процесс окисления (отдача электронов).

Аппараты, в которых проводят электролиз, называются *электролизерами*.

С помощью процессов электролиза получают многие химические продукты, в частности, щелочные и щелочноземельные металлы, чистые металлы (так называемое рафинирование металлов), галогены, щёлочи и другие химические вещества.

Электролиз расплавов

В случае расплавов в процессе электролиза не участвуют молекулы воды. Рассмотрим как пример *электролиз расплава бромида калия KBr*:

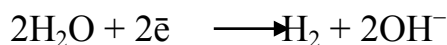


Электролиз растворов

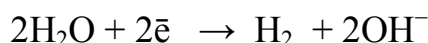
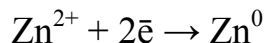
В случае электролиза водных растворов солей в процесс «вмешиваются» молекулы воды, которые наряду с катионами и анионами солей могут как окисляться на аноде, так и восстанавливаться на катоде.

Катодные процессы: при рассмотрении этих процессов следует пользоваться таблицей стандартных электродных потенциалов металлов (рядом напряжения) и учитывать следующее:

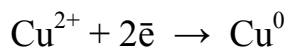
1) металлы, имеющие низкие значения стандартных электродных потенциалов (**от Li до Al** включительно), никогда не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды согласно уравнению:



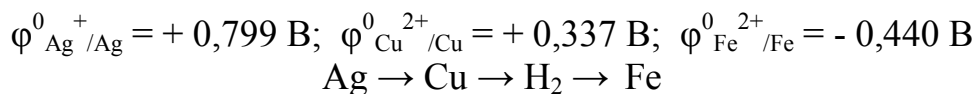
2) металлы, имеющие значения стандартных электродных потенциалов в интервале $\varphi_{Al}^0 < \varphi_{Me}^0 < \varphi_{H_2}^0$ (т. е. стоящие в ряду напряжений **между алюминием и водородом**), восстанавливаются на катоде вместе с молекулами воды. При этом образуется и водород и металл:



3) металлы, имеющие положительное значение стандартных электродных потенциалов (т. е. стоящие в ряду напряжений **правее водорода**), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде:



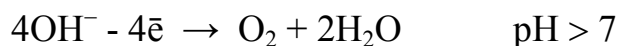
4) если в растворе имеется несколько видов катионов металлов, например, Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , то их восстановление на катоде идёт поэтапно в направлении от большого значения φ^0 к меньшему значению φ^0 :



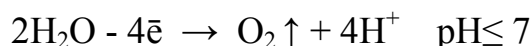
Анодные процессы: при рассмотрении анодных процессов необходимо учитывать, что различают 2 вида электролиза: с растворимыми (активными) анодами и с нерастворимыми (инертными) анодами. В качестве последних применяют графит, свинец, платину, платинированные титановые сплавы, палладий.

При окислении анионов в случае **инертных** анодов на аноде могут образовываться:

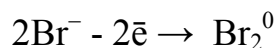
1. O_2 (кислород) – если в растворе содержатся анионы F^- , OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и другие анионы кислородсодержащих кислот. При этом в щелочной среде процесс протекает по уравнению:



В нейтральной и кислой среде – по уравнению:



2. Cl_2 , Br_2 , I_2 , S – если в растворе содержатся анионы Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} . При этом процесс протекает по уравнению:



В случае если при электролизе применяются **активные аноды** (медные, цинковые, никелевые, серебряные и т.д.), протекает процесс окисления (растворения) самого анода по уравнению:



Закон Фарадея. Теоретическое соотношение между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, окисленного или восстановленного на электроде, определяется законом Фарадея, согласно которому *масса электролита, подвергшаяся химическому превращению, а также масса веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству прошедшего через электролит электричества и молярным массам эквивалентов веществ:*

$$m = m_{\text{э}} \cdot I \cdot t / F, \quad (1.45)$$

где m – масса электролита, подвергшаяся химическому превращению, или масса веществ – продуктов электролиза, выделившихся на электродах, г; $m_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с; F – число Фарадея – 96500 Кл/моль.

Для газообразных веществ:

$$V = V_{\text{э}} \cdot I \cdot t / F, \quad (1.46)$$

где V – объем выделившегося газа, дм^3 ; $V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем выделившегося газа, $\text{дм}^3/\text{моль}$.

Для газов двухатомных молекул, атомы которых одновалентны (H_2 , Cl_2), эквивалентный объем выделившегося газа равен:

$$V_{\text{э}} = V_m / 2 = 22,4 / 2 = 11,2 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

Для кислорода как газа (двухатомная молекула и валентность кислорода равна двум):

$$V_{\text{э}} = V_m / 4 = 22,4 / 4 = 5,6 \text{ дм}^3/\text{моль}.$$

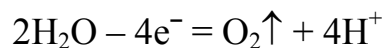
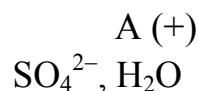
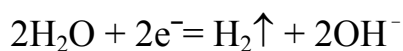
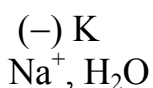
Отношение массы (объёма) вещества, практически выделившейся на катоде или аноде, к теоретически возможной, рассчитанной по закону Фарадея, называется выходом по току (ВТ):

$$BT = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%; \quad (1.47)$$

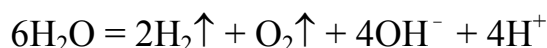
$$BT = \frac{V_{\text{практ}}}{V_{\text{теор}}} \cdot 100\% \text{ (для газов)} \quad (1.48)$$

Пример 1. Как протекает электролиз водного раствора сульфата натрия с угольным (инертным) анодом?

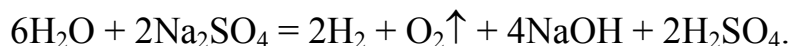
Решение:



Суммарное уравнение:



или в молекулярной форме:



В прикатодном пространстве накапливаются ионы Na^+ и ионы OH^- , т. е. образуется щелочь, а около анода среда становится кислой за счёт образования серной кислоты. Если катодное и анодное пространство не разделены перегородкой, то ионы H^+ и OH^- образуют воду, и уравнение примет вид: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$.

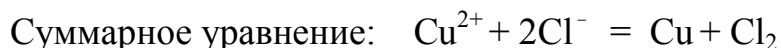
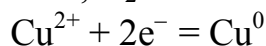
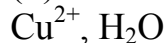
Итак, электролиз водного раствора сульфата натрия сводится к электролизу воды, а растворённая соль остаётся неизменной.

Пример 2. Как протекает электролиз водного раствора хлорида меди (II) CuCl_2 с угольным анодом?

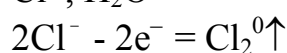
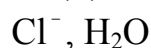
Решение.



(-) К



А (+)



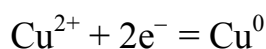
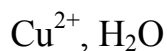
или в молекулярной форме: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu} + \text{Cl}_2$.

Пример 3. Как протекает электролиз водного раствора сульфата меди (II) с активным анодом?

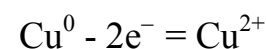
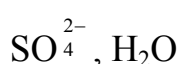
Решение.



(-) К



А (Cu) (+)



Ионы меди перемещаются от анода к катоду и восстанавливаются до чистой меди. Суммарное уравнение электролиза с растворимым анодом написать нельзя.

Концентрация CuSO_4 в растворе при этом останется постоянной. Этот процесс применяется для электролитической очистки меди (электролитическое рафинирование).

Пример 4. Рассчитать массу металла, образовавшегося на катоде при электролизе раствора сульфата меди током силой 6А в течении 45 минут. Выход по току принять равным 80 %.

1. Составляем уравнение электролиза раствора CuSO_4 :



2. На основании закона Фарадея: $m = m_3 \cdot I \cdot t / F$,

$M_{\text{Cu}} = 64$ г/моль; $I = 6$ А; $t = (45 \cdot 60) = 2700$ с ; $F = 96500$ Кл/моль.

$$m_{\text{Cu теор}} = 32 \cdot 6 \cdot 2700 / 96500 = 5,37 \text{ г} \quad m_{\text{Cu практ}} = 5,37 \cdot 0,8 = 4,3 \text{ г}$$

Задания предлабораторного контроля

Задание. Написать уравнения анодного и катодного процессов, суммарное уравнение электролиза водного раствора соли с инертными анодами. Рассчитать массы веществ, выделившихся на катоде и аноде при электролизе данного водного раствора соли при $I = A$ и $t = \text{ч}$, $BT = \%$.

Вариант	Раствор электролита	Сила тока, А	Время, ч	Выход по току, %
1	сульфат никеля (II)	13,4	2	80
2	хлорид меди (II)	6,7	8	70
3	нитрат меди (II)	5,2	4	80
4	сульфат цинка	6,5	2	100
5	нитрат свинца	10	5	100
6	хлорид бария	5,5	10	80
7	нитрат олова (II)	6,8	3	80
8	йодид стронция	3	5	100
9	бромид никеля (II)	10	2	100
10	сульфат олова (II)	4,2	4	80
11	хлорид хрома (III)	10,2	4	40
12	нитрат кадмия	6,5	8	80
13	сульфат калия	5,6	4	80

Вариант	Раствор электролита	Сила тока, А	Время, ч	Выход по току, %
14	нитрат серебра	4,8	5	100
15	йодид бария	6,8	10	100
16	нитрат натрия	7,4	8	100
17	хлорид железа (II)	5,5	4	80
18	сульфат меди (II)	4,6	5	80
19	хлорид висмута (III)	6,8	3	80
20	хлорид магния	10,2	5	80
21	хлорид кальция	5,8	1	80
22	бромид натрия	2,5	3	75

Лабораторная работа «Электролиз растворов»

Цель работы: изучить процессы электролиза в растворах солей.

Опыт 1. Электролиз водного раствора сульфата натрия.

Выполнение опыта. Заполните электролизер 1М раствором сульфата натрия. В оба колена добавьте по 3–4 капли метилоранжа и опустите графитовые электроды, соединенные с электросетью через трансформатор и выпрямитель. Включите ток и наблюдайте за процессом электролиза. Как изменяется окраска метилоранжа в обоих коленах электролизера?

Запись результатов опыта. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата натрия. Какие вещества выделяются на катоде и аноде? Объясните изменение окраски в прикатодном и прианодном пространствах.

Опыт 2. Электролиз водного раствора медного купороса.

Выполнение опыта. Заполните электролизер 30%-м раствором медного купороса и опустите графитовые электроды, соединенные с электросетью через трансформатор и выпрямитель. Включите ток и наблюдайте за процессом электролиза. Отметьте на катоде красный налет меди.

Запись результатов опыта. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди. Какой газ выделяется на аноде?

Опыт 3. Электролиз водного раствора йодида калия

Выполнение опыта. Заполните электролизер 1М раствором йодида калия. В оба колена добавьте по 3–4 капли фенолфталеина и опустите графитовые электроды. Включите постоянный ток и наблюдайте за процессом электролиза. Отметьте изменение цвета у катода и анода.

Запись результатов опыта. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе йодида калия. Какие вещества выделяются на катоде и аноде? Объясните, почему окрасились растворы в катодном и анодном пространствах?

Опыт 4. Электролиз водного раствора CuSO_4 с растворимым анодом.

Выполнение опыта. Заполните электролизер 30%-м раствором медного купороса и опустите графитовые электроды, пропускайте постоянный электрический ток. Через 5 минут прекратите электролиз и отметьте на катоде красный налет меди. Отключив электролизер от источника тока, поменяйте полюса электродов, вследствие чего электрод, покрывшийся вначале медью, окажется анодом. Опять пропускайте постоянный электрический ток. Что происходит с медью на аноде?

Запись результатов опыта. Напишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих при электролизе сульфата меди с медным анодом. Какое вещество выделяется на катоде?

Тема 1.5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллов которых находятся комплексы (комплексные ионы), способные к самостоятельному существованию.

Строение комплексных соединений

В молекуле комплексного соединения центральное место занимает ион или атом металла (реже – неметалла) – **комплексообразователь**. Типичные комплексообразователи – d-элементы: Ag^+ , Au^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0 , Ni^{2+} , Ni^0 , Co^{3+} , Co^0 , Pt^{4+} и другие.

Вокруг комплексообразователя располагаются **лиганды**. Химическая связь между комплексообразователями и лигандами относится к донорно-акцепторной. Важнейшими лигандами являются:

- 1) ионы OH^- , Cl^- , F^- , NO_2^- , CN^- , SCN^- , ЭДТА;
- 2) молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO .

Число лигандов, связанных с комплексообразователем, называется **координационным числом (КЧ)**. Это определение КЧ справедливо только для монодентантных лигандов, каждый из которых образует одну донорно-акцепторную связь с комплексообразователем.

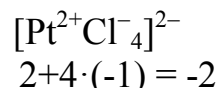
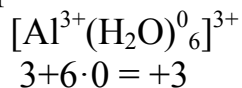
Координационное число зависит от:

- 1) радиуса комплексообразователя;
- 2) радиуса лиганда;
- 3) заряда иона-комплексообразователя.

Чаще всего КЧ в 2 раза больше заряда иона-комплексообразователя.

Комплексообразователь и лиганды составляют **внутреннюю сферу** комплекса, которая при написании формулы соединения заключается в квадратные скобки: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Заряд внутренней сферы (чаще всего в виде комплексного иона) равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов, например:



В большинстве случаев в комплексном соединении имеется **внешняя сфера**, состоящая из положительно или отрицательно заряженных ионов. Заряд внешней сферы равен по абсолютной величине, но противоположен по знаку заряду внутренней сферы.

Таким образом, строение комплексного соединения можно представить следующей схемой:



Номенклатура комплексных соединений

Названия комплексных соединений (солей) образуют по общему правилу: *сначала называют анион, а затем – катион в родительном падеже*.

1. *Название комплексного катиона* составляют следующим образом:

А. Сначала указывают числа (используя греческие числительные) и названия анионных (отрицательно заряженных) лигандов с окончанием «О».

Греческие числительные:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
моно	ди	три	тетра	пента	гекса	гепта	окта	нона	дека

Названия анионных лигандов:

Cl ⁻	CN ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	OH ⁻	NO ₂ ⁻	CNS ⁻	CO ₃ ²⁻	N ₃ ⁻
хлоро	циано	сульфито	сульфато	гидроксо	нитро	родано	карбонато	азидо

Б. Затем называют числа и названия нейтральных лигандов:

H ₂ O	NH ₃	CO	NO
аква	аммин	карбонил	нитрозил

В. Последним называется комплексообразователь в родительном падеже с указанием степени его окисления (в скобках римскими цифрами после названия комплексообразователя).

Например, [Pt(NH₃)₃Cl]Cl – хлорид хлоротриамминплатины (II).

Если металл образует ион с одной степенью окисления, то она в название комплекса может не входить.

Например:

[Zn(NH₃)₄]Cl₂ – дихлорид тетраамминцинка.

2. *Название комплексного аниона* образуется аналогичным образом, с добавлением суффикса «ат» к корню латинского названия комплексообразователя (например, феррат, никелат, хромат, кобальтат, купрат и т.д.).

Например:

K₂[PtCl₆] – гексахлороплатинат (IV) калия;

Ba[Cr(NH₃)₂(SCN)₄]₂ – тетрароданоdiamминхромат (III) бария;

K₃[Fe(CN)₆] – гексацианоферрат (III) калия;

K₂[BeF₄] – тетрафторобериллат калия.

3. *Названия нейтральных комплексных частиц* образуются так же, как и катионов, но комплексообразователь называют в именительном падеже, а степень его окисления не указывают, т. к. она определяется электронейтральностью комплекса.

Например:

[Pt(NH₃)₂Cl₂] – дихлородиамминплатина;

[Ni(CO)₄] – тетракарбонилникель.

Классификация комплексных соединений

Комплексные соединения очень разнообразны по строению и свойствам. Системы их классификации основываются на различных принципах:

1. *По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы.*

Комплекс с положительным зарядом называют *катионным*, например [Cu(NH₃)₄]²⁺, с отрицательным зарядом – *анионным*, например [Cd(CN)₄]²⁻, с нулевым зарядом – *нейтральным*, например [Fe(CO)₅].

2. По типу лигандов различают:

– аквакомплексы или гидраты – комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы воды.

Например:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрома (III); $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексааквакобальта (II);

– аммиакаты – комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы аммиака (NH_3).

Например:

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминцинка;

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – хлорид диамминсеребра (I).

– карбонилы металлов – комплексные соединения, в которых лигандами служат молекулы оксида углерода (II).

Например:

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

– ацидокомплексы – комплексные соединения, в которых лигандами являются кислотные остатки – анионы каких-либо кислот (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.). К ацидокомплексам относятся двойные соли и гидроксокомплексы (у них лиганд – гидроксид-ион OH^-).

Между этими классами существуют переходные ряды, которые включают комплексы с различными лигандами.

Например:

$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – трихлоротриамминплатинат (II) калия.

3. По химическим свойствам различают кислоты, основания, соли, неэлектролиты:

а) кислоты, например:

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ – тетрахлороаурат (III) водорода;

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ – гексахлороплатинат (IV) водорода;

б) основания, например:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ – гидроксид тетраамминмеди (II);

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ – гидроксид диамминсеребра;

в) соли, например:

$\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ – гексагидроксоалюминат калия;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексааквахрома (III);

г) неэлектролиты, например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – дихлородиамминплатина.

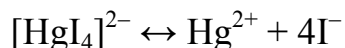
Электролитическая диссоциация и устойчивость комплексных соединений

Комплексные соединения диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы:



Такая диссоциация протекает практически полностью, поскольку ионы внешней сферы связаны с внутренней сферой молекулы ионной связью.

В свою очередь, комплексные ионы подвергаются диссоциации, но в значительно меньшей степени:



Количественной характеристикой прочности комплексного иона является **константа нестойкости** ($K_{\text{нест.}}$):

$$K_{\text{нест.}}[\text{HgI}_4]^{2-} = [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^4 / [[\text{HgI}_4]^{2-}] \quad (1.49)$$

Чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестойкости.

Примеры

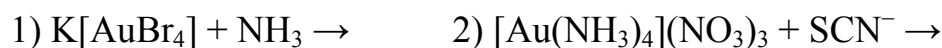
Пример 1. Указать состав комплексных соединений, классифицировать и назвать следующие комплексы: $\text{Na}_2[\text{TaI}_7]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$; $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$:

1. $\text{Na}_2[\text{TaI}_7]$ – гептаиодотанталат (V) натрия, анионный комплекс;
 Ta^{5+} – комплексообразователь (координационное число 7);
 I^- – лиганд;
 $[\text{TaI}_7]^{2-}$ – внутренняя сфера;
 Na^+ – внешняя сфера.
2. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ – дигидроксотетрааквахром (II), нейтральный комплекс;
 Cr^{2+} – комплексообразователь (КЧ = 6);
 H_2O , OH^- – лиганды;
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^0$ – внутренняя сфера.
3. $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаакваванадия (III), катионный комплекс;
 V^{3+} – комплексообразователь (КЧ = 6);
 H_2O – лиганд;
 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – внутренняя сфера;
 Cl^- – внешняя сфера.

Пример 2. Составить формулы комплексных соединений:

- 1) гексацианоферрат (II) калия – $\text{K}_4^+[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$;
- 2) сульфат тетраамминолова (II) – $[\text{Sn}^{2+}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{SO}_4^{2-}$.

Пример 3. Написать возможные уравнения реакций, используя величины $K_{\text{нест.}}$ комплексных ионов (приложение Д):



$$1) K_{\text{нест.}}([\text{AuBr}_4]^-) = 3,1 \cdot 10^{-32} \quad (K_1)$$

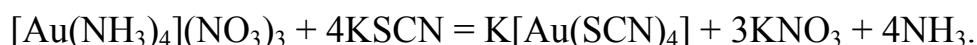
$$K_{\text{нест.}}([\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}) = 1,0 \cdot 10^{-30} \quad (K_2)$$

Так как $K_1 < K_2$, то комплексный ион $[\text{AuBr}_4]^-$ более устойчив, чем $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ и реакция между $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ и NH_3 невозможна.

$$2) K_{\text{нест.}}([\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^+) = 1,0 \cdot 10^{-30}$$

$$([\text{Au}(\text{SCN})_4]^-) = 1,0 \cdot 10^{-42}$$

Исходя из значений $K_{\text{нест.}}$, комплексный ион $[\text{Au}(\text{SCN})_4]^-$ более устойчив, и реакция, в результате которой лиганды NH_3 во внутренней сфере комплекса $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^+$ замещаются на лиганды SCN^- , возможна:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Составить формулы и указать состав комплексных соединений по вариантам:

№	А	Б
1	гексанитроферрат (III) натрия	сульфат гексааквакобальта (II)
2	гексацианоферрат (III) железа (II)	гептацианованадат (III) натрия
3	тетрагидроксоаурат (III) калия	хлорид тетраамминдихлороплатины (IV)
4	нитрат гексаакважелеза (II)	сульфат пентаакваацианожиелеза (III)
5	триамминтринитрокобальт (III)	сульфат гексаакватитана (IV)
6	бромид гексаамминхрома (III)	амминпентанитрокобальтат (III) натрия
7	хлорид гексаамминплатины (IV)	сульфат гидроксопентаакваалюминия
8	тетрафтороборат натрия	хлорид пентаамминхлороплатины (IV)
9	октацианоренат (V) калия	гексафторованадат (III) аммония
10	гексафтороцирконат (IV) натрия	хлорид пентаамминсульфатокобальта (III)
11	тетраиодокупрат (II) кальция	хлорид триамминтрихлороплатины (IV)
12	хлорид аквапентаамминкобальта (III)	диамминтетрахлороплатина (IV)
13	гексаиодоцирконат (IV) калия	триамминтрихлорохром (III)
14	хлорид тетраамминдихлорохрома (III)	акватрихлороплатинат (II) калия
15	нитрат гексааквамагния	хлорид пентаамминхлорохрома (III)
16	сульфат тетрааквапалладия (II)	тетраамминдихлоромарганец (II)
17	хлорид гексаамминхрома (III)	сульфат пентааквагидроксокобальта (III)
18	хлорид гексаамминкобальта (III)	тетрахлороникелат (II) натрия
19	хлорид пентаамминнитрокобальта (III)	гексахлороиридат (III) натрия
20	хлорид тетраамминдинитрокобальта (III)	гексафторотитанат (IV) калия
21	дихлородицианоаурат (III) калия	тетрафтороферрат (III) бария
22	тетрахлороалюминат (III) аммония	диамминтетранитрокобальтат (III) калия

Задание 2. Используя величины констант нестойкости соответствующих комплексных ионов, сделайте выводы о возможности образования новых комплексных ионов и напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде по вариантам:

1	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{KCN} =$	$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{NH}_3 =$
2	$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4] + \text{NH}_3 =$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{NaCN} =$
3	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{CO})_2] + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$	$\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KCN} =$
4	$\text{K}_3[\text{HgBr}_4] + \text{KI} =$	$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{KCl} =$
5	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + \text{KI} =$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$
6	$\text{K}_2[\text{CuCl}_4] + \text{KCN} =$	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4] + \text{KCl} =$
7	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{KCN} =$	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + \text{KCl} =$
8	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4] + \text{KI} =$	$\text{Na}_2[\text{HgCl}_4] + \text{NaCN} =$
9	$\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{KCN} =$	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + \text{KI} =$
10	$\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NH}_3 =$	$\text{K}_2[\text{HgBr}_4] + \text{KCN} =$
11	$\text{K}_3[\text{AlF}_6] + \text{KOH} =$	$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{NaBr} =$
12	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KBr} =$	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{NaF} =$
13	$\text{K}[\text{AuBr}_2] + \text{KCN} =$	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{NH}_3 =$
14	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KCl} =$	$\text{Na}_2[\text{HgCl}_4] + \text{NaBr} =$
15	$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{NaCN} =$	$\text{Na}_2[\text{HgBr}_4] + \text{NaCl} =$
16	$\text{Na}_2[\text{HgCl}_4] + \text{NaSCN} =$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{NaCl} =$
17	$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + \text{NH}_3 =$	$\text{K}_2[\text{HgCl}_4] + \text{KI} =$
18	$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4] + \text{KCN} =$	$\text{Na}_2[\text{ZnCl}_4] + \text{NH}_3 =$
19	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NaCl} =$	$\text{Na}[\text{AuBr}_2] + \text{NH}_3 =$
20	$\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KCl} =$	$\text{Na}[\text{FeCl}_4] + \text{NaCN} =$
21	$\text{Na}_3[\text{HgBr}_4] + \text{NaI} =$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 =$
22	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{KCN} =$	$\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + \text{NaI} =$

Лабораторная работа «Комплексные соединения»

Цель работы: изучить классификацию и номенклатуру комплексных соединений, получить катионные и анионные комплексные соединения.

Опыт 1. Получение комплексных соединений.

Выполнение опыта 1. Налейте в пробирку 1–2 см³ раствора медного купороса и прибавьте по каплям раствор гидроксида натрия до образования голубого осадка гидроксида меди. Затем прилейте в пробирку концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте растворение осадка и изменение окраски раствора вследствие образования комплексного иона тетраамминмеди (II).

2. В три пробирки налейте по 1–2 см³ растворов сульфата цинка, сульфата хрома, нитрата алюминия. В каждую пробирку добавьте по каплям раствор гидроксида натрия. Вначале происходит выпадение

осадков, но при дальнейшем добавлении щелочи осадки растворяются с образованием комплексных анионов: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Запись данных опыта. Напишите уравнения проделанных реакций в молекулярном и ионном виде. К какому типу комплексных соединений относятся полученные комплексные соединения? Назовите эти соединения.

Опыт 2. Различие между простыми и комплексными ионами трехвалентного железа.

Выполнение опыта

1. В три пробирки налейте по 1–2 см³ раствора FeCl₃. В одну пробирку добавьте раствор сульфида натрия, в другую – гидроксида натрия, в третью – роданида калия. Наблюдайте выпадение черного осадка Fe₂S₃ в первой пробирке, во второй – бурого осадка Fe(OH)₃, в третьей – темно-красного раствора Fe(CNS)₃.

2. Прделайте аналогичные опыты, взяв вместо FeCl₃ раствор K₃[Fe(CN)₆]. Убедитесь в том, что ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ не дает реакций, характерных для иона Fe³⁺.

3. Налейте в одну пробирку 1–2 см³ раствора FeCl₃, а в другую – K₃[Fe(CN)₆] и добавьте в каждую пробирку одинаковое количество раствора FeSO₄. Наблюдайте отсутствие изменений в первой пробирке и образование осадка турнбулевой сини Fe₃[Fe(CN)₆]₂ – во второй.

Запись данных опыта. Напишите уравнения всех проделанных реакций в молекулярном и ионном виде. Почему комплексные ионы трехвалентного железа не дают качественных реакций на Fe³⁺?

Опыт 3. Комплексные соединения никеля.

Выполнение опыта. В пробирку налейте 1–2 см³ раствора сульфата никеля и прибавьте такой же объем гидроксида натрия. К полученному осадку гидроксида никеля (II) добавьте 1–2 см³ концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте растворение осадка. Как изменяется окраска раствора?

Запись данных опыта. Напишите уравнения проделанных реакций в молекулярном и ионном виде. Напишите уравнение диссоциации образовавшегося комплексного основания (координационное число никеля принять равным шести), выражение для константы нестойкости комплексного иона.

Тема 1.6. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Атом – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и электронов.

Таблица 1.7 – Характеристика элементарных частиц в составе атома

Частица	Масса покоя, кг	Относительная масса, а.е.м.*	Заряд	
			Кл	Относительная единица
Протон (p)	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1
Нейтрон (n)	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0	0
Электрон (e)	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	-1

*Атомная единица массы (а.е.м.) равна $1,6606 \cdot 10^{-27}$ кг

Для характеристики поведения электрона в атоме введены квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона на энергетическом уровне и размер атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 1 до ∞ (практически от 1 до 7 соответственно номеру периода, в котором находится элемент). Чем больше n , тем больше энергия электрона и размер атомной орбитали (электронного облака). Состояние электрона, отвечающее определённому значению главного квантового числа, называют энергетическим уровнем электрона в атоме.

Орбитальное квантовое число l характеризует форму атомной орбитали (электронного облака) (рис. 1.2) и энергию электрона на энергетическом подуровне.

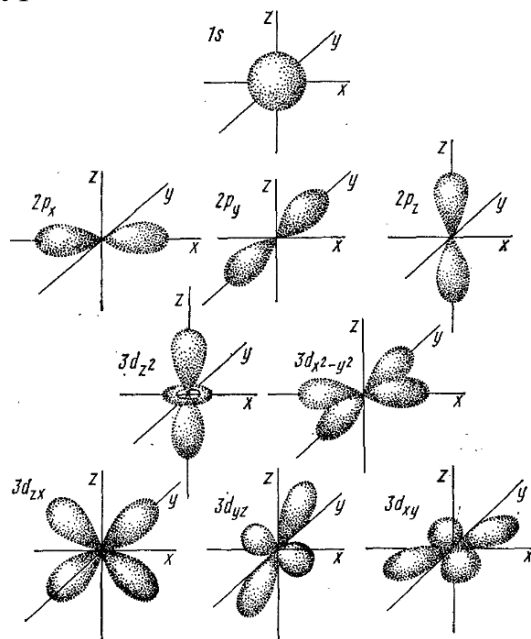


Рисунок 1.2 – Форма электронных орбиталей

Состояния электрона, характеризующиеся различными значениями орбитального квантового числа l , принято называть энергетическими подуровнями электрона в атоме (подоболочками). Как и n , l квантуется, т. е. изменяется только целочисленно, принимая значения от 0 до $(n-1)$, где n – главное квантовое число, всего n значений.

Принято орбитали обозначать строчными буквами латинского алфавита: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$). Орбитальное квантовое число отображает энергию электрона на *подуровне*.

Ориентацию орбиталей в пространстве определяет третье квантовое число, называемое **магнитным квантовым числом и обозначаемое m_l** . При данном орбитальном квантовом числе l магнитное квантовое число m_l может принимать любые целочисленные значения от $-l$ до $+l$, в том числе нулевое значение. Число значений m_l равно $2l+1$.

Это число орбиталей с данным значением l , т.е. число энергетических состояний, в которых могут находиться электроны данного подуровня за счет различных пространственных ориентаций АО.

Общее число состояний (орбиталей) на уровне равно n^2 .

Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный момент количества движения электрона, обусловленный его движением вокруг своей оси; $m_s = \pm 1/2$.

Знаки «+» и «-» соответствуют различным направлениям вращения электрона – по или против часовой стрелки. Электроны с разными спинами называются антипараллельными или спаренными и обозначаются противоположно направленными стрелками $\uparrow\downarrow$. Неспаренный электрон изображается одной стрелкой.

Магнитное квантовое число m_l характеризует пространственную ориентацию атомной орбитали и связано с числом l , квантуется и принимает целочисленные значения, от $-l$ до $+l$, включая ноль.

Рассмотренная структура электронной оболочки (уровни, подуровни, орбитали), значения квантовых чисел и число электронов, образующих уровни и подуровни, приведены в таблице 1.8.

Принято структуру электронных оболочек атома записывать в виде электронной или электронно-графической формулы. При заполнении электронных слоёв атома в стационарном (невозбуждённом) состоянии выдерживается **принцип наименьшей энергии электрона**, в соответствии с которым:

Наиболее устойчивому состоянию электрона в атоме отвечает минимальная из возможных энергия этого электрона.

Поэтому заполнение электронных слоёв начинается с уровней, характеризующихся самой низкой энергией.

Энергия электрона возрастает по мере увеличения суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n+l)$ (первое правило Клечковского).

Если для двух орбиталей суммы $(n+l)$ имеют одинаковые значения, то вначале электронами заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа (**второе правило Клечковского**).

Порядок заполнения электронами орбиталей следующий:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d

Таблица 1.8 – Возможные значения квантовых чисел

n	l	m_l	m_s	Формула	Емкость подуровня	Емкость уровня
1	0(s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	1s	2	2
2	0(s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	2s	2	8
	1(p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	2p	6	
3	0(s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	3s	2	18
	1(p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	3p	6	
	d	+2,+1,0,-1,-2 (пять орбиталей)	(+1/2, -1/2)·5	3d	10	
4	0(s)	0 (одна орбиталь)	+1/2, -1/2	4s	2	32
	1(p)	+1, 0, -1 (три орбитали)	(+1/2, -1/2)·3	4p	6	
	2(d)	+2,+1,0,-1,-2 (пять орбиталей)	(+1/2, -1/2)·5	4d	10	
	3(f)	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3 (семь орбиталей)	(+1/2, -1/2)·7	4f	14	

Принцип (запрет) Паули

В атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

Расположение электронов по слоям и орбиталям называется **электронной конфигурацией (формулой)**. При записи электронной конфигурации указывают значение главного квантового числа, затем – буквами s, p, d, f – значение орбитального квантового числа, а вверху справа над буквой – число электронов на данной орбитали. Последовательность заполнения электронами орбиталей различных электронных слоёв можно представить себе следующим образом:

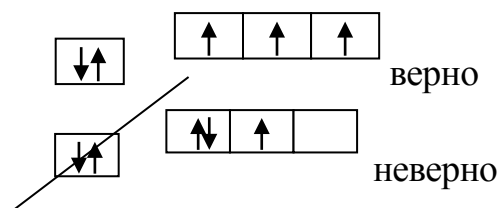
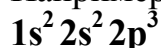


Правило Хунда

Суммарное спиновое число электронов данного подуровня должно быть максимальным.

Это означает, что в каждой из орбиталей подуровня заполняется сначала один электрон, а только после исчерпания незаполненных орбиталей на эту орбиталь добавляется второй электрон.

Например: атом азота – N



Число неспаренных электронов показывает валентность атома (в некоторых случаях химические связи возникают не только за счет неспаренных электронов, но в их образовании принимают участие электронные пары и свободные орбитали).

Электронная конфигурация атома и периодическая система

1. **Порядковый номер элемента** в периодической системе показывает заряд ядра его атома и число электронов в атоме.

2. **Номер периода** соответствует числу энергетических уровней в электронной оболочке атомов всех элементов данного периода.

3. **Номер группы** соответствует, как правило, числу валентных электронов в атомах элементов данной группы.

4. **Валентные электроны** – это электроны последних энергетических уровней. Валентные электроны имеют максимальную энергию и участвуют в образовании химической связи между атомами в молекулах.

Валентные электроны в атомах элементов главных подгрупп (А) находятся на последнем уровне, их число равно номеру группы.

В атомах элементов побочных подгрупп (В) на последнем энергетическом уровне находится не более двух электронов, остальные валентные электроны находятся на предпоследнем энергетическом уровне (d-подуровне). Общее число валентных электронов также, как правило, равно номеру группы.

Химическая связь – связь между атомами в молекуле или молекулярном соединении, возникающая в результате переноса электронов с одного атома на другой, либо обобществления электронов для обоих атомов.

Различают несколько типов химических связей: ковалентная, ионная, металлическая, водородная (рис.1.3).

Энергия связи – это энергия, которую необходимо затратить на разрыв этой связи.

Длина связи – это расстояние между ядрами связанных атомов. Длина химической связи имеет порядок 0,1–0,3 нм.

Взаимосвязь длины и энергии:

- чем меньше длина связи и больше энергия связи, тем связь прочнее;
- энергия связи тем больше, чем меньше длина связи;
- длина связи тем меньше, чем больше степень перекрывания электронных облаков и чем больше кратность связи;
- длина связи зависит от радиусов атомов, образующих связь.

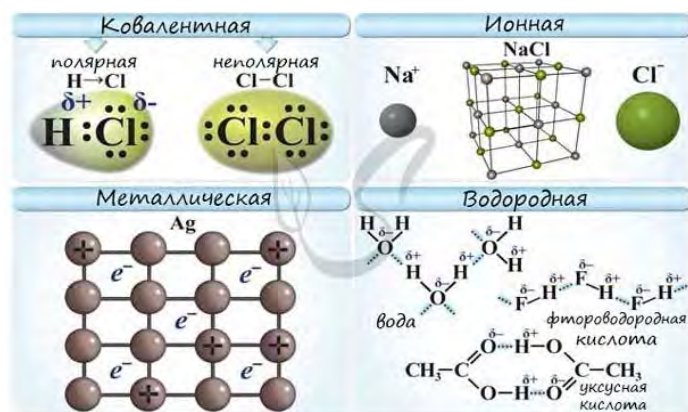


Рисунок 1.3 – Типы химических связей

Ковалентная связь возникает между двумя атомами по обменному механизму (обобществление пары электронов) или донорно-акцепторному механизму (электронов *донора* и свободной орбитали *акцептора*).

Ковалентной связью соединены атомы в молекулах простых веществ (Cl_2 , Br_2 , O_2), органических веществ (C_2H_2), а также, в общем случае, между атомами неметалла и другого неметалла (NH_3 , H_2O , HBr).

Если атомы, образующие ковалентную связь, имеют одинаковые значения электроотрицательности, то связь между ними называется ковалентной неполярной связью. В таких молекулах нет «полюса» – электронная плотность распределяется равномерно. Примеры: Cl_2 , O_2 , H_2 , N_2 , I_2 .

Если атомы, образующие ковалентную связь, имеют разные значения электроотрицательности, то связь между ними называется ковалентной полярной. В таких молекулах имеется «полюс» – электронная плотность смещена к более электроотрицательному элементу. Примеры: HCl , HBr , HI , NH_3 , H_2O .

Ковалентная связь может быть образована по обменному механизму – обобществлению электронной пары. В таком случае каждый атом «одинаково» вкладывается в создание связи. Например, два атома азота, образующие молекулу N_2 , отдают по 3 электрона с внешнего уровня для создания связи.

Существует *донорно-акцепторный* механизм образования ковалентной связи, при котором один атом выступает в качестве донора неподеленной электронной пары. Другой атом не тратит свои электроны, а только лишь предоставляет орбиталь (ячейку) для этой электронной пары.

Пример веществ, образованных по донорно-акцепторному механизму:

NH_4^+ – в ионе аммония;

NH_4^+Cl , NH_4^+Br – внутри иона аммония во всех его солях;

NO_3^- – в нитрат-ионе;

KNO_3 , LiNO_3 – внутри нитрат-иона во всех нитратах;

O_3 – озон;

H_3O^+ – ион гидроксония;

CO – угарный газ;

$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – во всех комплексных солях есть хотя бы одна ковалентная связь, возникшая по донорно-акцепторному механизму.

Ионная связь – один из видов химической связи, в основе которого лежит электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами.

В наиболее частом случае ионная связь образуется между типичным металлом и типичным неметаллом. Примеры: NaF , CaCl_2 , MgF_2 , Li_2S , BaO , RbI . Все соли имеют ионные связи: CaSO_4 , Na_3PO_4 . Ион аммония не исключение, между катионом аммония и различными анионами образуются ионные связи, например в соединениях: NH_4I , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Металлическая связь – вид химической связи удерживающая вместе атомы металла. Этот тип связи выделен отдельно, так как его отличием является наличие высокой концентрации в металлах электронов проводимости – «электронного газа». По природе металлическая связь близка к ковалентной.

«Облако» электронов в металлах способно приходить в движение под различным воздействием. Именно оно является причиной электропроводности металлов.

Водородная связь – вид химической связи, которая осуществляется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом X другой молекулы:



где X – атом одного из наиболее электроотрицательных элементов – F, O, N, а символ \cdots – условное обозначение водородной связи.

Образование водородной связи обусловлено тем, что у атома водорода имеется только один электрон, который при образовании полярной ковалентной связи с атомом X смещается в его сторону. На атоме водорода возникает высокий положительный заряд, что в сочетании с отсутствием внутренних электронных слоев в атоме водорода позволяет другому атому сближаться с ним до расстояний, близких к длинам ковалентных связей.

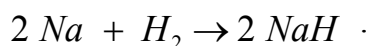
РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 2.1. МЕТАЛЛЫ I–III ГРУПП И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Металлы главной подгруппы первой группы – литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций – называются щелочными металлами.

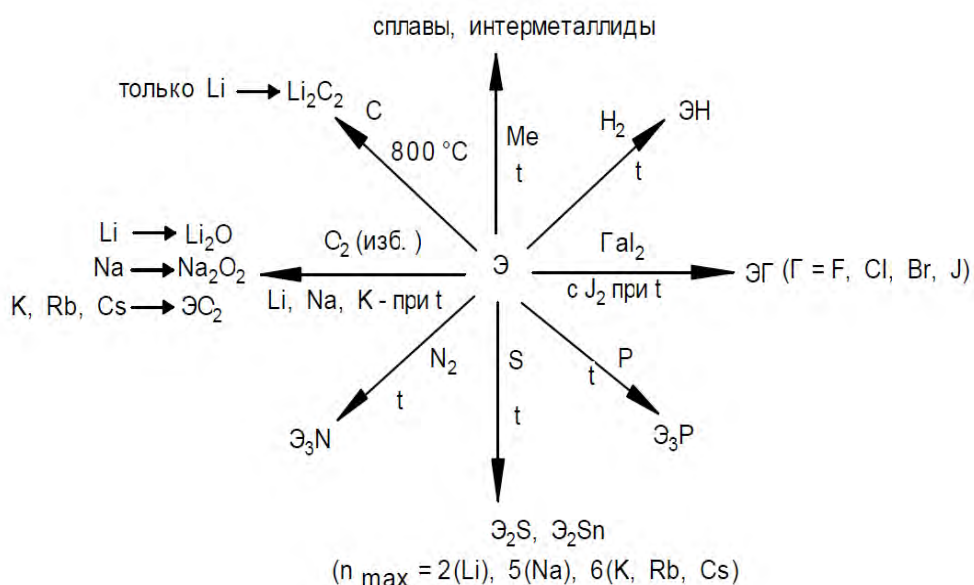
Главную подгруппу второй группы образуют бериллий, магний, кальций, стронций барий и радий. Кальций, стронций и барий имеют исторически сложившееся название – щелочноземельные металлы. Все эти элементы обладают ярко выраженными металлическими свойствами; бериллий – амфотерный металл. На внешнем энергетическом уровне атомов Li, Na, K, Rb, Cs, Fr на сравнительно большом удалении от ядра находится один электрон, который атомы щелочных металлов довольно легко отдают, превращаясь в однозарядные катионы; этим объясняется очень высокая химическая активность щелочных металлов.

Легко отдавая в химических реакциях валентные электроны, щелочные металлы являются самыми энергичными восстановителями. Их восстановительная способность настолько велика, что они могут восстанавливать даже атомы водорода, превращая их в отрицательно заряженные ионы H^- и образуя при нагревании с водородом гидриды:

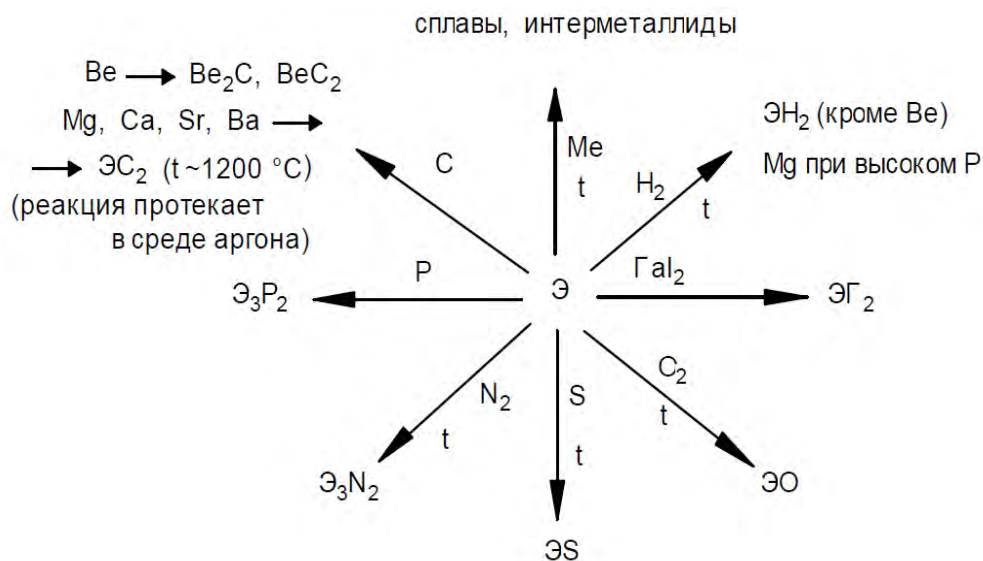


В целом, взаимодействие s-металлов с простыми веществами можно отразить схемами:

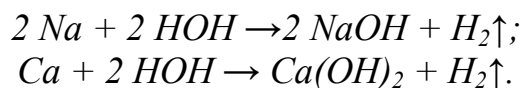
а) металлы IA-группы:



б) металлы ПА-группы:

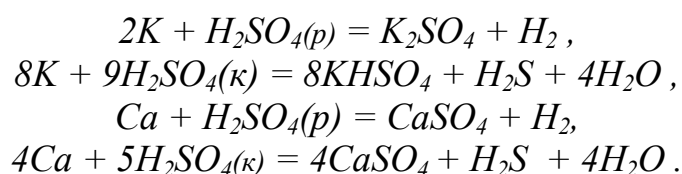


В ряду напряжений щелочные, щелочноземельные металлы, магний и бериллий стоят далеко впереди водорода и способны восстанавливать водород из воды:



Взаимодействие бериллия и магния с водой протекает очень медленно вследствие малой растворимости образующихся гидроксидов магния и бериллия.

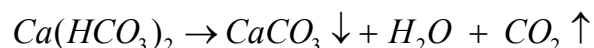
Все металлы взаимодействуют с разбавленными и концентрированными кислотами:



Исключение составляют HF, H₃PO₄ и те металлы, фториды и фосфаты которых малорастворимы в воде (LiF, MgF₂, CaF₂, Li₃PO₄, Ca₃(PO₄)₂).

Природная вода, которая содержит в растворённом состоянии большое количество солей кальция и магния, называется **жёсткой водой** в противоположность **мягкой воде**, содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их. Суммарное содержание ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ в воде называется **общей жёсткостью**. Она подразделяется на **карбонатную** и **некарбонатную** жёсткость. Карбонатная жёсткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, некарбонатная жёсткость – присутствием солей сильных кислот: MgCl₂,

CaCl_2 , MgSO_4 и др. При кипячении воды, обладающей карбонатной жёсткостью, гидрокарбонаты разлагаются с образованием осадка нерастворимых карбонатов (накипь):



Поэтому карбонатную жёсткость называют также *временной* (или *устранимой*), а некарбонатную – *постоянной жёсткостью*.

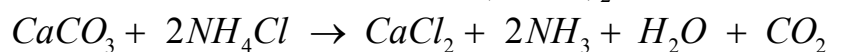
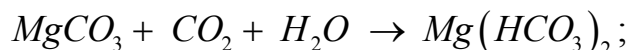
Жесткость воды выражается числом миллимолей ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 дм^3 H_2O .

$$Ж = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16} \text{ (ммоль / дм}^3\text{)}, \quad (2.1)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ – концентрация Ca^{2+} и Mg^{2+} (ммоль/ дм^3).

Вода считается мягкой, если в литре воды содержание кальция и магния менее 4 ммоль/ дм^3 , средней 4–8, жесткой 8–12, очень жесткой – более 12 ммоль/ дм^3 .

Карбонаты щелочноземельных металлов – белые кристаллические вещества, труднорастворимые в воде. Mg_2CO_3 малорастворим, CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 практически нерастворимы, причем растворимость уменьшается по подгруппе. Причины уменьшения растворимости те же, что и у сульфатов. Карбонаты переводят в раствор пропусканием через их взвеси CO_2 или используя хлорид аммония:



III-A группа – В, Al, Ga, In, Tl – характеризуются наличием 3 электронов в наружном электронном слое атома, причем у бора на предвнешнем слое атома – 2 электрона, у алюминия – 8 электронов, Ga, In, Tl – 18 электронов. III группа самая элементоемкая – содержит 37 элементов, включая лантаноиды и актиноиды. Все элементы металлы, за исключением бора.

В невозбужденном состоянии конфигурация внешнего уровня ns^2np^1 , в возбужденном состоянии – ns^1np^2 .

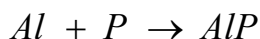
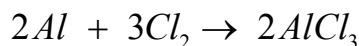
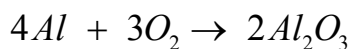
В ряду В–Al–Ga–In–Tl усиливаются металлические свойства простых веществ и основные свойства оксидов и их гидратных форм.

Оксиды алюминия, галлия и индия – амфотерны, а оксиды таллия имеют основной характер.

По содержанию в земной коре алюминий занимает первое место среди металлов и третье среди всех элементов, после кислорода и кремния.

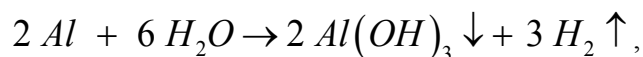
Химические свойства алюминия

1. Не взаимодействует с H_2 .
2. Как активный металл реагирует почти со всеми неметаллами без нагревания, если снять оксидную пленку.



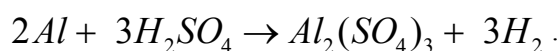
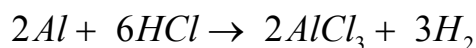
3. Реагирует с H_2O .

Алюминий – очень активный серебристо-белый металл с большим сродством к кислороду. Поверхность алюминия покрыта прочной оксидной плёнкой, которая защищает его от дальнейшего окисления. Алюминий, лишённый оксидной плёнки, способен вытеснять водород даже из воды:

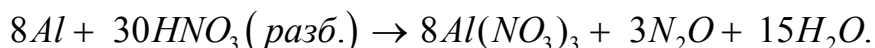
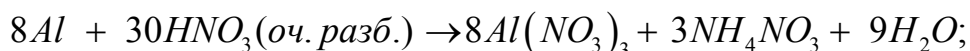


но реально такие реакции протекают в щелочных средах.

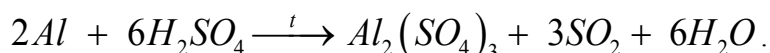
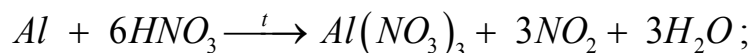
4. С разбавленными кислотами:



Взаимодействие с разбавленной азотной кислотой: в зависимости от степени разбавления могут образовываться N_2O и NH_4NO_3 :

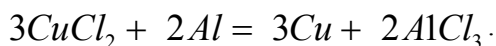


5. С концентрированными HNO_3 и H_2SO_4 при обычных условиях не реагирует, а только при нагревании:



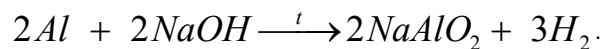
6. Взаимодействие с солями.

Металлический алюминий легко вступает в реакции с растворами солей менее активных металлов:

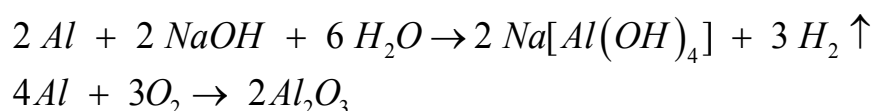


Алюминий реагирует со спиртами, подобно натрию. При этом происходит замещение гидроксильного водорода на металл и выделение свободного водорода H_2 .

7. Со щелочами:



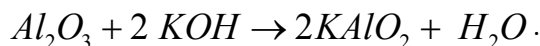
Гидроксокомплексы образуются при окислении металлического алюминия водными растворами щелочей:



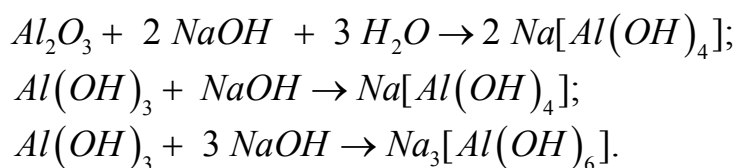
Al_2O_3 (глинозем) встречается в природе в виде минерала корунда (по твердости близок к алмазу). Драгоценные камни рубин и сапфир – тоже Al_2O_3 , окрашенный примесями железа, хрома.

Оксид алюминия – амфотерен.

Оксид алюминия Al_2O_3 и его гидроксид $Al(OH)_3$ растворяются в кислотах с образованием катионов Al^{3+} и взаимодействуют со щелочами. При сплавлении со щелочами образуются метаалюминаты – производные метаалюминиевой кислоты:



При взаимодействии с раствором щёлочи образуются гидроксокомплексы $Na[Al(OH)_4]$ или $Na_3[Al(OH)_6]$:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Литий и калий находятся в главной подгруппе I группы периодической системы. Запишите электронные формулы и электронно-графические схемы атомов этих элементов. Объясните, почему атомы этих элементов не имеют возбужденного состояния.*

Задание 2. *Какую массу хлорида бария необходимо растворить в 400 г воды для получения 5%-го раствора?*

Задание 3. Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза по I ступени, укажите реакцию среды (рН) водных растворов $AgNO_3$; Na_2SiO_3 .

Задание 4. Составьте уравнения взаимодействия лития и стронция с кислородом, хлором, серой, фосфором, азотом.

Задание 5. Напишите уравнение взаимодействия алюминия с концентрированной серной кислотой, расставьте коэффициенты методом электронного баланса.

Лабораторная работа «Металлы I-III групп периодической системы и их соединения»

Цель работы: изучить свойства легких конструкционных металлов и их соединений.

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида меди (II).

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 1–2 см³ 30%-го раствора медного купороса и добавьте такой же объем раствора гидроксида натрия. Что наблюдаете? Осторожно нагрейте содержимое пробирки. Как изменяется цвет осадка?

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде. Сделайте вывод о термической устойчивости гидроксида меди (II).

Опыт 2. Соли щелочноземельных металлов.

Выполнение опыта. В три пробирки налейте по 1–2 см³ раствора хлорида кальция. Затем в первую пробирку добавьте раствор карбоната натрия, во вторую – раствор фосфата калия, в третью – раствор сульфата натрия. Отметьте изменения в пробирках. Аналогично проведите опыты с растворами солей стронция и бария.

Запись данных опыта. Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном и ионном виде. Сделайте вывод о растворимости карбонатов, фосфатов, сульфатов кальция, стронция и бария.

Опыт 3. Взаимодействие алюминия с кислотами.

Выполнение опыта. В три пробирки налейте растворы 2н кислот: в одну – соляной, в другую – серной, в третью – азотной. Опустите в каждую пробирку гранулу алюминия. Во всех ли случаях протекают

реакции? Как протекают реакции без нагревания? Нагрейте пробирки на водяной бане. Что наблюдаете?

Запись данных опыта. Ответьте на поставленные вопросы. Напишите молекулярные и электронные уравнения реакций. Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с разбавленной азотной кислотой? С разбавленными серной и соляной?

Опыт 4. Взаимодействие алюминия со щелочами.

Выполнение опыта. Внесите в пробирку гранулу алюминия и добавьте 2–3 см³ дистиллированной воды. Нагрейте пробирку на водяной бане. Наблюдается ли выделение водорода? Добавьте в пробирку 2–3 см³ 2н раствора гидроксида натрия. Отметьте интенсивное выделение газа.

Запись данных опыта. Запишите результаты опыта. Отсутствие реакции алюминия с водой объясняется наличием на его поверхности плотной оксидной пленки, которая легко растворяется в щелочи с образованием гидроксиалюмината, после чего алюминий непосредственно вступает в реакцию с водой:

- 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$;
- 2) $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2$;
- 3) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$.

Подберите коэффициенты к данным реакциям.

Тема 2.2. МЕТАЛЛЫ ЖЕЛЕЗО, ХРОМ, МАРГАНЕЦ

Железо (Fe от лат. Ferrum) – элемент восьмой группы побочной подгруппы четвёртого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева с атомным номером 26. Один из самых распространённых в земной коре металлов: второе место после алюминия. Железо – типичный металл, в свободном состоянии – серебристо-белого цвета с сероватым оттенком. Чистый металл пластичен, различные примеси (в частности – углерод) повышают его твёрдость и хрупкость. Обладает ярко выраженными магнитными свойствами.

Электронная конфигурация невозбуждённого атома железа – $3d^64s^2$; возбуждённым состояниям атома железа соответствуют электронные формулы $3d^64s^14p^1$, $3d^54s^14p^2$.

Химические свойства железа

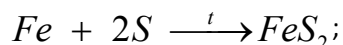
1. Взаимодействие с простыми веществами.

- с кислородом:

при сгорании в чистом кислороде $3Fe + 2O_2 \xrightarrow{t} Fe_3O_4$
образуется *железная окалина* – смешанный оксид $FeO \cdot Fe_2O_3$;

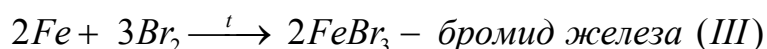
- с серой: $Fe + S \xrightarrow{t} FeS$

Либо же при избытке серы образуется дисульфид железа:

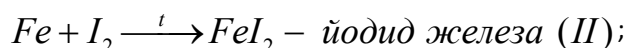


- с галогенами:

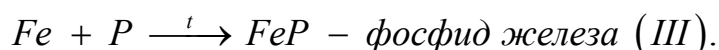
всеми галогенами, кроме йода, металлическое железо окисляется до степени окисления +3:



Йод же окисляет железо лишь до степени окисления +2:

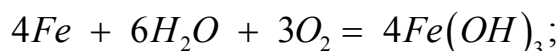


- с водородом: железо с водородом не реагирует;
- с углеродом, кремнием и фосфором реагирует при очень высокой температуре:

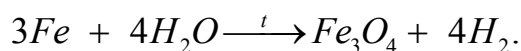


2. Взаимодействие со сложными веществами.

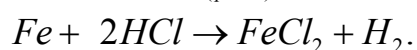
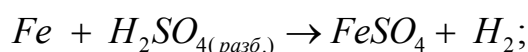
- во влажном воздухе железо весьма быстро окисляется (корродирует):



- реакция с водой протекает лишь при температуре $> 800^\circ C$:

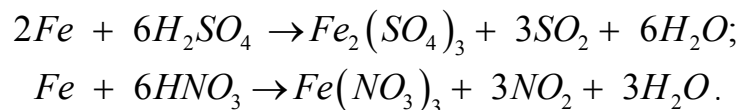


- с кислотами-неокислителями:



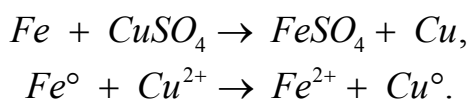
- взаимодействие с кислотами-окислителями.

С концентрированными серной и азотной кислотами в обычных условиях железо не реагирует по причине пассивации. Однако при кипячении:

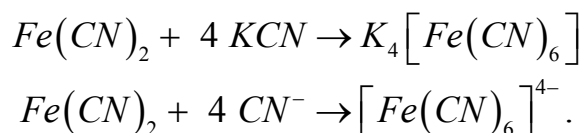


Обратите внимание на то, что разбавленная серная кислота окисляет железо до степени окисления +2, а концентрированная – до +3;

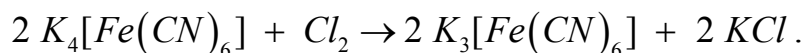
- из растворов солей железо вытесняет металлы, которые расположены правее его в электрохимическом ряду напряжений:



Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} – типичные комплексообразователи. Но аммиачные комплексы не образуются в водных растворах. Наиболее устойчивые комплексы железа – цианидные. При действии на растворы солей железа (II) растворимых цианидов, например, цианистого калия, получается белый осадок цианида железа (II): $Fe^{2+} + 2CN^{-} \rightarrow Fe(CN)_2 \downarrow$, который легко растворяется в избытке раствора цианида калия вследствие образования комплексной соли – гексацианоферрата (II) калия («жёлтая кровяная соль»):

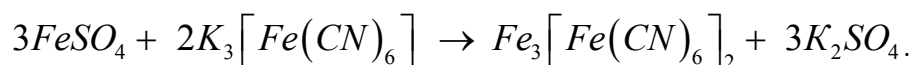


Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ («красная кровяная соль») получается окислением гексацианоферрата (II) калия:



Качественная реакция на катион железа (II)

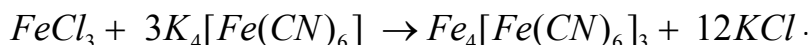
Реактивом для определения катиона железа Fe^{2+} является гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) $K_3[Fe(CN)_6]$:



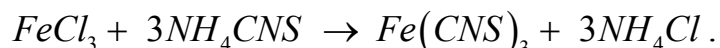
Образуется темно-синий осадок – турнбулева синь.

Качественные реакции на катион железа (III)

Реактив – гексацианоферрат (II) калия (желтая кровавая соль) $K_4[Fe(CN)_6]$. Образуется сине-зеленый осадок – берлинская лазурь:



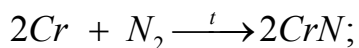
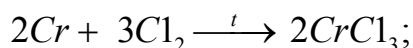
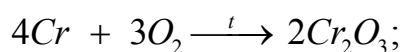
Катионы Fe^{3+} легко обнаруживаются с помощью роданида калия или аммония (NH_4CNS). Образуется роданид железа (III) кроваво-красного цвета:



Хром – элемент побочной подгруппы 6-й группы 4-го периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 24. Обозначается символом Cr. Электронная конфигурация невозбужденного атома хрома – $3d^54s^1$. Для хрома в соединениях наиболее характерны степени окисления +2, +3 и +6.

Химические свойства хрома

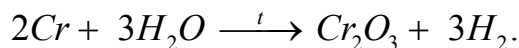
1. Взаимодействие с неметаллами:



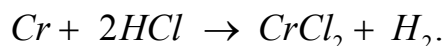
(зависит от соотношения серы и хрома)

С водородом хром не реагирует.

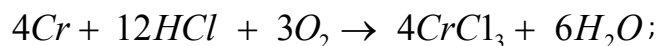
2. Взаимодействие со сложными веществами:



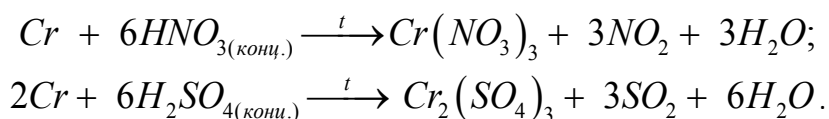
- с кислотами-неокислителями:



При проведении же реакции на открытом воздухе двухвалентный хром мгновенно окисляется содержащимся в воздухе кислородом до степени окисления +3. При этом уравнение с соляной кислотой примет вид:

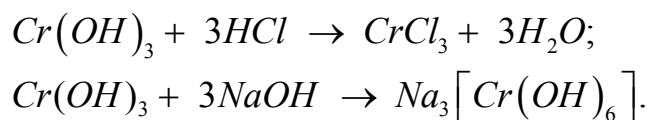


- хром при обычных условиях пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами, однако растворяется в них при кипячении, при этом окисляясь до степени окисления +3:



Соединения со степенью окисления +2 малоустойчивы, легко окисляются.

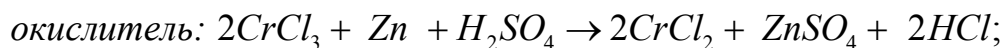
Гидроксид $Cr(OH)_3$ амфотерен:



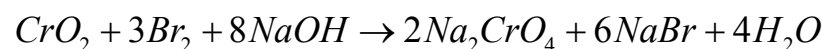
В воде хромит-ионы – зелёного цвета.

Ионы Cr^{3+} гидролизуются: $Cr^{3+} + H_2O \leftrightarrow Cr(OH)^{2+} + H^+$

Окислительно-восстановительная двойственность Cr^{+3} :

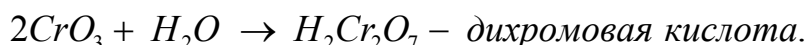
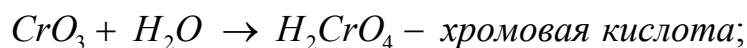


восстановитель:

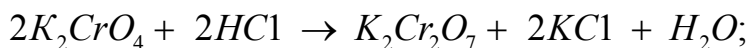


CrO_3 – кислотный оксид.

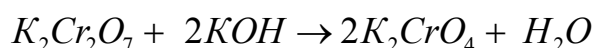
Легкоплавкие темно-красные кристаллы. Легко растворяются в воде с образованием существующих только в растворе кислот:



Равновесие *хромат* \leftrightarrow *дихромат* (определяется pH)



желтый хромат калия оранжевый дихромат калия

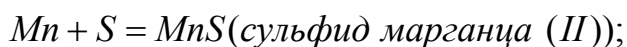
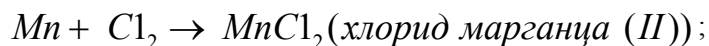


Марганец и его соединения

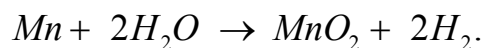
Марганец – химический элемент с атомным номером 25, атомная масса – 54,9. Конфигурация двух внешних электронных слоев атома марганца – $3s^23p^64s^23d^5$.

Химические свойства марганца

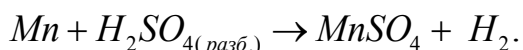
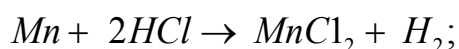
1. Взаимодействие с неметаллами: образуются соединения марганца (II):



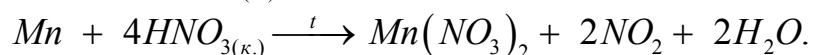
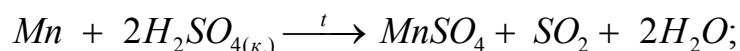
2. Взаимодействие с водой:



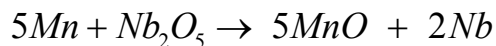
3. Взаимодействие с кислотами:



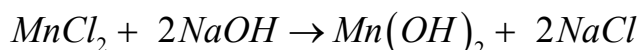
Концентрированная азотная и серная кислоты пассивируют марганец. Марганец растворяется в них лишь при нагревании:



4. Восстановление металлов из оксидов:



5. $Mn(OH)_2$ получают действием щелочей на растворимые соли:



На воздухе окисляется:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите электронные формулы атомов железа, марганца, хрома.

Задание 2. В 50 г воды растворено 2,4 г кристаллогидрата $MnSO_4 \cdot 4H_2O$. Определите массовую долю безводного сульфата марганца (II) в растворе.

Задание 3. Электролизу подвергли водный раствор нитрата хрома (III). Считая, что на катоде образовалось 5,2 г металла, вычислите объем газа, выделившегося на аноде, и массу образовавшейся кислоты.

Задание 4. Руда содержит 85 % (по массе) бурого железняка $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Какая масса руды потребуется для получения 1000 т железа, если оно извлекается из руды на 95 %?

Задание 5. Образуется ли осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, если смешать одинаковые объемы 0,02М раствора хлорида железа (II) и 0,01М раствора гидроксида калия?

Лабораторная работа «Железо, хром, марганец и их соединения»

Цель работы: изучить свойства тяжелых металлов и их соединений на примере железа, хрома, марганца.

Опыт 1. Действие кислот на железо.

Выполнение опыта. Налейте в одну пробирку 1–2 см³ разбавленной соляной кислоты, в другую – 1–2 см³ разбавленной серной кислоты, в третью – 1–2 см³ концентрированной соляной, в четвертую – 1–2 см³ концентрированной серной кислоты. В каждую пробирку опустите по кусочку железа. Какой газ выделяется в первых трех пробирках? Четвертую пробирку слегка нагрейте. Какой газ выделяется при нагревании?

Запись данных опыта. Составьте уравнения реакций растворения железа: в соляной кислоте, в разбавленной и концентрированной серной кислоте.

Опыт 2. Получение гидроксида железа (II).

Выполнение опыта. Налейте в пробирку 1–2 см³ свежеприготовленного раствора FeSO_4 и добавьте такой же объем щелочи. Наблюдайте образование почти белого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Почему его окраска быстро меняется на воздухе от почти белой до красно-бурой?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций получения гидроксида железа (II) и его окисления на воздухе.

Опыт 3. Получение и свойства оксида хрома (III).

Выполнение опыта. В сухую пробирку на 1/3 объёма насыпьте кристаллический бихромат аммония. Закрепите пробирку в держателе и, держа ее наклонно, направляя отверстие пробирки в сторону от себя и

других работающих, осторожно нагрейте верхний слой до начала реакции, после чего нагревание прекратите. Объясните происходящие явления. На полученный зеленый порошок оксида хрома подействуйте водой и разбавленной серной кислотой. Растворяется ли оксид хрома в воде и разбавленных кислотах?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции разложения, учитывая, что образуется азот и вода. Укажите окислитель и восстановитель. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относится данная реакция?

Опыт 4. Получение и свойства гидроксида хрома (III).

Выполнение опыта. В пробирку с раствором сульфата хрома по каплям прибавьте 2н NaOH до образования серо-зеленого осадка гидроксида хрома (III). Полученный осадок разделите на две пробирки. В одну из них прибавьте разбавленную соляную кислоту, а в другую – избыток щелочи до растворения осадка (раствор во второй пробирке сохраните до следующего опыта).

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций: а) получения гидроксида хрома (III); б) взаимодействия гидроксида хрома (III) с кислотой и со щелочью. Сделайте вывод о химическом характере гидроксида хрома (III).

Опыт 5. Восстановительные свойства солей хрома (III).

Выполнение опыта. К полученному в опыте 2 раствору $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ добавьте 1 см³ щелочи и немного бромной воды. Нагрейте смесь на водяной бане до образования в растворе хромата натрия. На что указывает переход зеленой окраски в желтую?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции окисления $\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ в Na_2CrO_4 . Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 6. Окислительные свойства солей хрома (VI).

Выполнение опыта.

а) к 1–2 см³ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного серной кислотой, добавьте 1–2 см³ раствора KNO_2 . Наблюдайте изменение окраски от оранжевой, обусловленной ионом $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, до зелёной, обусловленной ионом Cr^{3+} .

б) к 1–2 см³ раствора K₂Cr₂O₇, подкисленного серной кислотой, добавьте 1–2 см³ раствора сульфида натрия. Наблюдайте образование серо-зелёного осадка гидроксида хрома (III).

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций. Укажите окислитель и восстановитель. Чем (окислителем или восстановителем) в данных реакциях выступает K₂Cr₂O₇ и почему?

Опыт 7. *Переход хромата калия в бихромат и обратно.*

Выполнение опыта:

а) к 1–2 см³ раствора K₂CrO₄ прибавьте 1–2 см³ разбавленной серной кислоты. Наблюдайте изменение окраски. Объясните происходящее явление;

б) к 1–2 см³ раствора K₂Cr₂O₇ прилейте 1–2 см³ раствора щелочи. Наблюдайте изменение окраски. Объясните происходящее явление.

Запись данных опыта. Напишите соответствующие уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

Опыт 8. *Получение и свойства гидроксида марганца (II).*

Выполнение опыта. К 1–2 см³ раствора сульфата марганца по каплям прибавьте раствор гидроксида натрия. Образуется белый осадок гидроксида марганца (II). Полученный осадок разделите на три пробирки. Первую пробирку оставьте стоять на воздухе. Осадок постепенно темнеет вследствие окисления марганца (II) до Mn (IV). Во вторую пробирку добавьте разбавленную серную кислоту. В третью пробирку – раствор щелочи. В обоих ли случаях происходит растворение осадка?

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций:

а) получения гидроксида марганца (II) и его окисления кислородом воздуха в присутствии воды;

б) взаимодействия гидроксида марганца с серной кислотой в молекулярном и ионном виде.

Опыт 9. *Получение сульфида марганца.*

Выполнение опыта. К 1–2 см³ раствора сульфата марганца прибавьте раствор сульфида натрия. Что наблюдаете? Исследуйте отношение полученного осадка к действию разбавленных кислот.

Запись данных опыта. Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде: а) получения сульфида марганца; б) растворения сульфида марганца в кислоте.

Опыт 10. Восстановительные свойства солей марганца (II).

Выполнение опыта. К 1–2 см³ раствора сульфата марганца прилейте 1–2 см³ раствора едкого натра.

К образовавшемуся осадку добавьте и 1–2 см³ бромной воды. Отметьте изменение цвета осадка.

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции, учитывая, что Mn (II) переходит в Mn (IV). Укажите окислитель и восстановитель.

Опыт 11. Разложение перманганата калия при нагревании.

Выполнение опыта. На дно сухой пробирки поместите немного кристалликов перманганата калия. Пробирку закрепите в держателе, и, держа ее горизонтально, нагрейте до полного разложения перманганата на диоксид марганца, манганат калия и кислород (выделение кислорода и полноту разложения перманганата установите с помощью тлеющей лучинки). После охлаждения пробирки к сухому остатку прибавить 1 см³ воды. Отметьте цвет полученного раствора. Какое вещество находится в растворе, а какое – в осадке?

Запись данных опыта. Напишите уравнение реакции разложения перманганата калия. Укажите окислитель и восстановитель. К какому типу относится данная окислительно-восстановительная реакция?

РАЗДЕЛ III. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Аналитическая химия – наука о методах изучения состава вещества; имеет целью определение химических элементов или групп элементов, входящих в состав веществ. Аналитическая химия состоит из двух основных разделов: качественного анализа и количественного анализа. Важнейшими характеристиками качественного анализа являются: специфичность и чувствительность. Специфичность характеризует возможность обнаружения искомого элемента в присутствии других элементов, например железа в присутствии никеля, марганца, хрома, ванадия, кремния и др. Чувствительность определяет наименьшее количество элемента, которое может быть обнаружено данным методом; чувствительность выражается для современных методов значениями порядка 1 мкг.

Тема 3.1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ представляет собой раздел аналитической химии, задачей которого является исследование методов идентификации ионов, химических соединений и их функциональных групп.

Большинство аналитических реакций проводят между растворами исследуемого вещества и реагента («мокрые» реакции). При выполнении реакции необходимо обращать внимание на условия их проведения: pH, температуру, концентрацию растворов. Условия проведения аналитической реакции необходимо строго соблюдать.

Обнаружение ионов при совместном присутствии можно проводить дробным и систематическим методами.

Дробным называется метод качественного анализа, при котором ионы обнаруживаются непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора, не считаясь с тем, какие другие ионы содержатся в нем; при этом не имеет значения порядок обнаружения отдельных ионов.

Систематическим называется метод качественного анализа, основанный на разделении смеси ионов с помощью групповых реагентов на группы и подгруппы с последующим обнаружением ионов в пределах этих подгрупп при помощи избирательных реакций. Название систематических методов определяется применяемыми групповыми реагентами.

Каждый систематический метод анализа имеет свою групповую аналитическую классификацию.

При систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, а группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых реагентов, называемых *групповыми реагентами*.

Групповым может служить реагент, удовлетворяющий определенным требованиям. Во-первых, он должен осаждать катионы количественно (концентрация катионов в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/дм³). Во-вторых, полученный осадок должен легко растворяться в кислотах для проведения дальнейшего анализа. В-третьих, избыток добавляемого группового реагента не должен мешать обнаружению оставшихся в растворе ионов.

Сульфидная классификация катионов

В качестве групповых реагентов в сероводородном систематическом методе анализа применяют карбонат аммония, сульфид аммония, сероводород и хлороводородную кислоту. Все катионы в рамках сульфидной классификации делят на 5 групп (см. табл. 3.1).

Анализ основан на широком использовании в качестве реагента сероводорода и сульфидов в качестве осадителей и на разной растворимости сульфидов катионов разных аналитических групп. Для него характерны большая четкость разделения и высокая чувствительность используемых реакций. Недостаток этого метода состоит в том, что H₂S ядовит и имеет неприятный запах.

При выполнении систематического анализа последовательность выделения аналитических групп выполняется от конца таблицы к началу (то есть обратно нумерации групп). Сначала выделяют последнюю группу, затем предыдущую ей и так далее; катионы первой группы, оставшиеся в растворе, анализируют в последнюю очередь.

Таблица 3.1 – Сульфидная классификация катионов

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды нерастворимы в воде		
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты нерастворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	
K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺	Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺	Hg ²⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , Sb ⁵⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺
Группового реагента нет	Групповой реагент (NH ₄) ₂ CO ₃	Групповой реагент (NH ₄) ₂ S	Групповой реагент H ₂ S в присутствии HCl	Групповой реагент Na ₂ S

Кислотно-щелочная классификация катионов

На основании их отношения к соляной и серной кислотам, к растворам едких щелочей и аммиака все катионы делят на шесть аналитических групп (см. табл. 3.2).

Алгоритм проведения кислотно-щелочного метода анализа смеси катионов показан на рисунке 3.1.

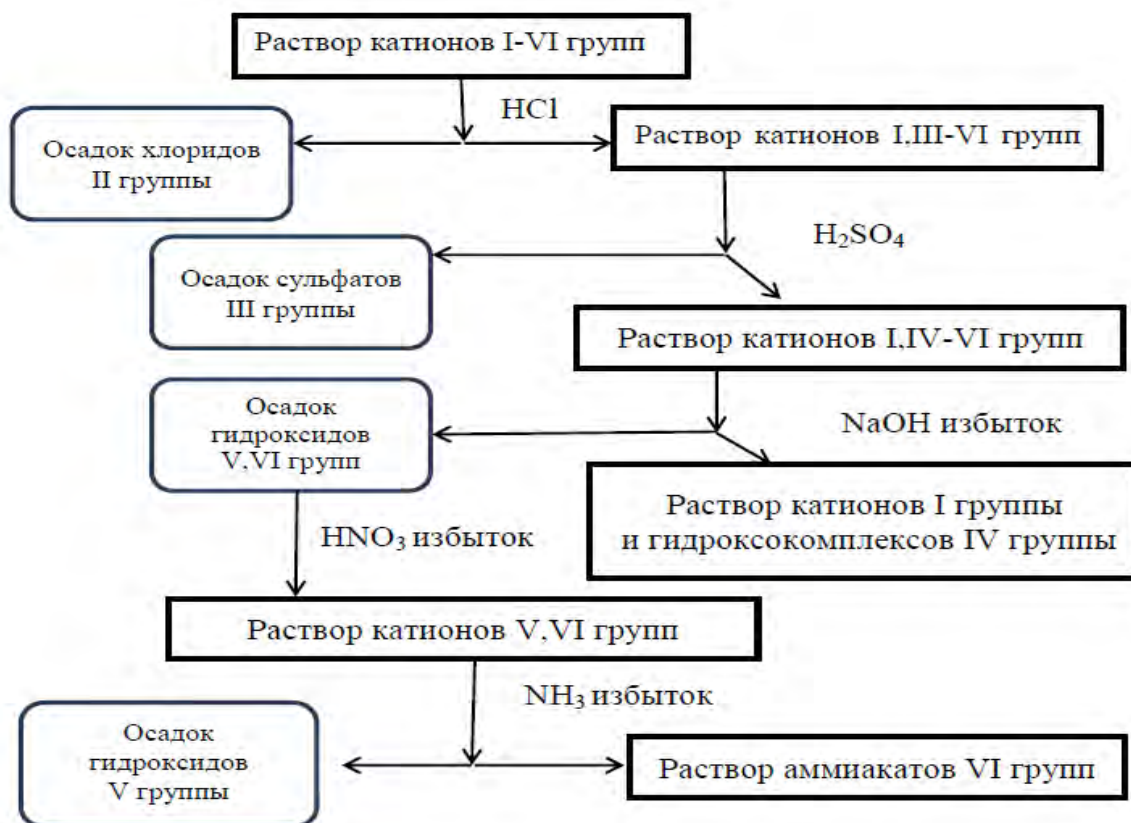


Рисунок 3.1 – Кислотно-щелочная схема анализа смеси катионов

Таблица 3.2 – Кислотно-щелочная классификация катионов

№ группы	Катионы	Групповой реагент
1	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
2	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	HCl
3	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	H_2SO_4
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Cr}^{3+}$	NaOH в присутствии H_2O_2
5	$\text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	NaOH
6	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	25%-й NH_4OH

Аммиачно-фосфорная классификация катионов

Основана на растворимости фосфатов в воде, NH_4OH , уксусной кислоте. Включает 5 аналитических групп катионов (см. табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Аммиачно-фосфорная классификация катионов

№ группы	Катионы	Групповой реагент
1	2	3
1	K^+, Na^+, NH_4^+	Нет
2	$Li^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$	$(NH_4)_2HPO_4$ в 25%-м NH_4OH
3	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	$(NH_4)_2HPO_4$ или Na_2HPO_4
4	$Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, As^{3+}, As^{5+}$	HNO_3
5	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl

Общепринятой *классификации анионов* не существует. Наиболее часто используется классификация, основанная на их отношении к двум реагентам, – хлориду бария $BaCl_2$ и нитрату серебра $AgNO_3$. В этом случае анионы можно разделить на три аналитические группы (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Аналитические группы анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Наблюдение
I	$SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S_2O_3^{2-}, CO_3^{2-}, B_4O_7^{2-}, PO_4^{3-}$	$BaCl_2$ (нейтральная или слабощелочная среда)	Осадок
II	$Cl^-, Br^-, I^-, BrO_3^-, CN^-, SCN^-, S^{2-}$	$AgNO_3$ (азотнокислый раствор)	Осадок
III	$NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-$	Нет	Нет осадка с $BaCl_2$ и $AgNO_3$

$BaCl_2$ с анионами I группы образует малорастворимые соединения $BaSO_3$, $BaCO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$, $BaSO_4$. Первые три из них легко растворяются в HCl и даже в CH_3COOH , поскольку образуются более слабые кислоты, чем HCl и CH_3COOH , а $BaSO_4$ не растворяется даже в HCl , поэтому реакцию нужно проводить только в нейтральной или слабощелочной среде.

Нитрат серебра ($AgNO_3$) с анионами II группы образует малорастворимые соединения. С помощью $AgNO_3$ в присутствии HNO_3 можно отделить анионы II группы от анионов I группы, потому что их соединения с ионом Ag^+ растворяются в HNO_3 .

К III группе относятся анионы NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , которые не имеют группового реагента, так как их соли хорошо растворимы в воде.

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов, анионы часто не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них открывают дробным методом из отдельных порций испытуемого раствора. Лишь в отдельных случаях прибегают к систематическому ходу анализа, например, при анализе анионов второй группы.

Лабораторная работа «Качественный анализ»

Цель работы: изучить частные реакции на ионы.

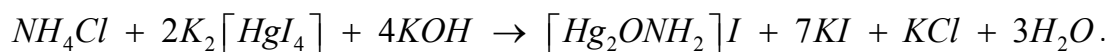
Опыт 1. Окрашивание пламени катионами первой и второй аналитических групп.

Подержите некоторое время нихромовую проволоку в концентрированной соляной кислоте и прокалите в пламени горелки, затем опустите в насыщенный раствор соли натрия, внесите в пламя горелки. Отметьте цвет пламени. Опыт повторите с насыщенными растворами солей лития, калия, кальция, стронция, бария. Перед каждым опытом проволоку следует очищать, погружая её в концентрированную соляную кислоту и прокаливая в пламени горелки. Чистая проволока не должна окрашивать пламя. Напишите, в какой цвет окрашивают пламя перечисленные ионы.

Опыт 2. Реакции катионов аммония.

1. В пробирку поместите 2–3 см³ раствора соли аммония и 1–2 см³ раствора щёлочи. Слегка нагрейте. Обнаружить выделяющийся аммиак можно с помощью красной лакмусовой бумажки или фенолфталеиновой. Напишите молекулярное и ионное уравнение реакции.

2. К 1 капле раствора, содержащего ионы аммония на часовом стекле, добавьте 2–3 капли реактива Несслера (смесь K₂[HgI₄] и KOH), образуется оранжевый осадок. Выполняя реакцию, обязательно действуйте избытком реактива



Опыт 3. Реакции катионов бария.

1. К 2–3 см³ раствора хлорида бария добавьте 2–3 см³ карбоната аммония и слегка нагрейте. Что наблюдаете? Добавьте к полученному осадку по каплям раствор уксусной кислоты. Наблюдается ли растворение осадка? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

2. Реакция с серной кислотой. К 2–3 см³ хлорида бария прибавьте равный объём разбавленной (10%-й) серной кислоты. Наблюдается ли выпадение осадка? Растворяется ли осадок в соляной, азотной и уксусной кислотах?

3. Реакция с хроматом калия. К 2–3 см³ раствора хлорида бария прилейте равный объём раствора хромата калия и нагрейте пробирку.

Осадок хромата бария растворим в соляной и азотной кислотах (но не в серной) и нерастворим в уксусной кислоте. Проверьте это. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

Опыт 4. Реакции катионов кальция.

1. Реакция с карбонатом аммония. К 2–3 см³ раствора хлорида кальция прилейте 2–3 см³ раствора карбоната аммония. Смесь слегка нагрейте. Осадок карбоната кальция легко растворяется в неорганических и уксусной кислотах. Проверьте это. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

2. Реакция с оксалатом аммония. К 2–3 см³ раствора хлорида кальция прибавьте 2–3 см³ раствора оксалата аммония. Осадок легко растворяется в неорганических кислотах, но не растворим в уксусной кислоте. Проверьте это. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

3. К 4–5 каплям раствора соли кальция прибавьте 1–2 капли 2н раствора гидроксида натрия и 2 капли раствора мурексида (C₈H₆N₆O₆). В результате образуется растворимый комплекс красного цвета.

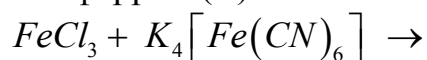
Опыт 5. Реакции катионов железа (III).

1. Реакция с сульфидом аммония. К 2–3 см³ раствора соли FeCl₃ прибавьте равный объём раствора сульфида аммония. Наблюдайте выпадение осадка. Осадок растворяется в разбавленных кислотах. Для растворения осадка прилейте к нему по каплям раствор соляной кислоты. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

2. Реакция с едкими щелочами. К 2–3 см³ раствора FeCl₃ прилейте равный объём гидроксида натрия. Добавляйте по каплям соляную кислоту до растворения образовавшегося осадка. Напишите уравнения реакций.

3. Реакция с роданистыми солями. К 2–3 см³ раствора FeCl₃ прибавьте равный объём раствора роданида калия и 1 см³ соляной кислоты для предотвращения гидролиза хлорида железа. Напишите уравнения реакций.

4. Реакция с ферроцианидом калия. К 2–3 см³ раствора FeCl₃ добавьте 1 см³ соляной кислоты и 1 см³ раствора гексацианоферрата (II) калия. Образуется сине-зеленый осадок «берлинская лазурь» гексацианоферрата(II) железа. Напишите уравнения реакций.



Опыт 6. Реакции катионов марганца.

1. Реакция с сульфидом аммония. К 2–3 см³ раствора сульфата марганца прибавьте равный объём раствора сульфида аммония. К полученному осадку добавьте по каплям соляную кислоту до растворения осадка. Напишите уравнения реакций.

2. Реакция с едкими щелочами. К 2–3 см³ раствора сульфата марганца прибавьте равный объём щёлочи. Наблюдайте изменение цвета осадка от белого до тёмно-бурого. Объясните наблюдаемое явление. Напишите уравнения реакций.

Опыт 7. Реакция катиона кобальта.

К 4–5 каплям раствора соли Co^{2+} прибавьте 1 каплю раствора гидроксида натрия. Образуется синий осадок основной соли. При действии избытка щелочи синий осадок переходит в розовый $\text{Co}(\text{OH})_2$. Кислород воздуха постепенно окисляет его до тёмно-бурого гидроксида кобальта (III). Напишите уравнения реакций.

Опыт 8. Реакции аниона SO_3^{2-} .

1. Реакция с хлоридом бария. К 2–3 см³ сульфита натрия прибавьте равный объём раствора хлорида бария. Испытайте растворимость осадка в соляной кислоте. Напишите уравнения реакций.

2. Реакция с йодидом. К 2–3 см³ раствора сульфита натрия прибавьте 1 см³ 2н HCl и приливайте по каплям раствор йода. Наблюдайте обесцвечивание раствора. Чтобы убедиться в образовании сульфатов, прибавьте к полученному раствору ещё 1 см³ HCl и 1 см³ раствора хлорида бария. Выпадает белый кристаллический осадок сульфата бария. Напишите уравнения реакций.

Опыт 9. Реакции аниона Cl^- .

1. Реакция с нитратом серебра. К 1–2 см³ раствора нитрата серебра прилейте 2–3 см³ раствора HCl . К полученному осадку прибавьте несколько капель концентрированного раствора аммиака. Наблюдайте растворение осадка. К полученному аммиакату серебра добавьте несколько капель раствора азотной кислоты. Наблюдайте выпадение осадка хлорида серебра. Растворение AgCl в NH_4OH используется в ходе анализа для отделения катионов серебра от катионов одновалентной ртути, а действие HNO_3 на полученную комплексную соль серебра – для обнаружения иона серебра. Напишите уравнения реакций.

2. Реакция с оксидом марганца (IV). Поместите в пробирку 2–3 см³ MnO₂, 1–2 см³ раствора хлорида натрия и столько же концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагрейте под тягой. Выделяющийся хлор можно обнаружить по цвету, запаху и по посинению йодкрахмальной бумаги, помещённой у отверстия пробирки. Напишите уравнения реакций.

Опыт 10. Реакция аниона CH₃COO⁻.

1. Реакция с серной кислотой. К 2–3 см³ раствора ацетата натрия прибавьте 6–7 капель разбавленной серной кислоты. Смесь слегка нагрейте. Уксусная кислота узнаётся по её характерному острому запаху. Напишите уравнения реакций.

2. Реакция с FeCl₃. К 2–3 см³ раствора ацетата натрия прибавьте 2–3 капли раствора FeCl₃. К смеси добавьте равное количество воды и прокипятите. Наблюдается выпадение осадка основной соли железа (III). Напишите уравнения реакций.

Тема 3.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ – совокупность экспериментальных методов, которые позволяют определять в образце анализируемого материала количественное содержание отдельных составных частей или примесей.

Методы количественного анализа подразделяют на химические и физические. Химические методы анализа основаны на проведении аналитических реакций, количественно протекающих в растворах, расплавах, твёрдых телах или газах. Они образуют две группы методов: весовой и объёмный анализ.

Гравиметрический метод количественного анализа (весовой анализ) основан на точном измерении массы анализируемого вещества или компонента смеси, выделенных в химически чистом виде, или в виде химических соединений точно известного состава.

Гравиметрический анализ условно делят на три группы методов: осаждения, отгонки и выделения.

Метод отгонки

Анализируемое вещество из пробы количественно отгоняют в виде летучего соединения. Различают прямую и косвенную отгонку. При прямой отгонке массу отогнанного продукта измеряют непосредственно. Например, для определения CO₂ в навеске известняка пробу нагревают и выделяющийся по реакции CaCO₃ = CaO + CO₂ углекислый газ улавливают раствором щелочи или сухой щелочью (взятом в избытке) в соответствии с уравнением реакции CO₂ + NaOH = Na₂CO₃. При этом определяют

изменение массы щелочи – столько CO_2 выделилось по реакции и прореагировало со щелочью.

При косвенной отгонке массу анализируемого вещества находят по разности масс пробы до и после отгонки, например, при определении влажности, количества кристаллизационной воды, общего количества летучих примесей и др.

Метод выделения

Исследуемое вещество или компонент смеси количественно выделяют в свободном состоянии и взвешивают. Метод выделения применяют, например, для установления качества лекарственных препаратов, зольности угля или нефти, количества сухого остатка при анализе природных и сточных вод.

Метод осаждения

Определяемый компонент количественно осаждают химическими способами в виде малорастворимого химического соединения постоянного состава, массу которого определяют взвешиванием.

Весовой анализ включает следующие операции.

1. Растворение навески исследуемого вещества в соответствующем растворителе. К растворителю предъявляют следующие требования:

- хорошая растворимость исследуемого вещества;
- полное улетучивание при прокаливании или сушке.

Например, для растворения большинства металлов или образцов минерального сырья используют соляную или азотную кислоты, которые при прокаливании полностью улетучиваются.

2. Корректировка состава раствора: перевод определяемого элемента в заданную степень окисления, установление требуемого значения рН, отделение или маскирование мешающих анализу элементов.

3. Выделение определяемого элемента из аликвотной части раствора в виде малорастворимого соединения, которое называют «осаждаемая форма».

Осаждаемая форма должна удовлетворять следующим требованиям:

- низкая растворимость (величина $PP \leq 10^{-8}$);
- возможность перевода в весовую форму путем прокаливании или высушивания;
- удовлетворительное отделение от раствора;
- отсутствие соосаждения примесей, т.е. не должно быть изоморфизма с соединениями других элементов, содержащихся в пробе.

Осаждаемая форма образуется при химическом взаимодействии определяемого вещества и осадителя. Осадитель должен соответствовать следующим требованиям:

- избирательность по отношению к определяемому элементу;
- улетучивание при прокаливании или сушке.

При получении осаждаемой формы важно получение крупнодисперсного, хорошо фильтруемого осадка.

4. Отделение осадка от раствора путём фильтрования или центрифугирования. Обычно используют бумажные обеззоленные фильтры. Аморфные осадки быстрее фильтруются из горячего раствора.

5. Промывание осадка на фильтре с целью удаления примесей. Промывание ведут дистиллированной водой с добавлением небольшого количества осадителя для снижения растворимости осадка. Для лучшей коагуляции аморфного осадка в промывную воду добавляют нитрат аммония или другой, улетучивающийся при прокаливании электролит. Осадок при фильтровании можно промыть методом декантации: к осадку в стакане добавляют промывной раствор, отстаивают и сливают раствор; цикл повторяют несколько раз.

6. Озление фильтра и прокаливание осадка. Осадок с фильтром переносят в тигель, предварительно прокалённый до постоянного веса. Фарфоровые тигли гигроскопичны, поэтому их охлаждают после прокаливании и хранят в эксикаторе, на дно которого помещают осушитель (чаще всего – обезвоженный хлорид кальция). В результате прокаливании осаждаемая форма переходит в весовую форму.

Осаждаемая форма по своему составу может как совпадать с весовой формой, так и отличаться от неё.

Пример 1. *Совпадение весовой и осаждаемой форм при анализе содержания бария в виде сульфата.*

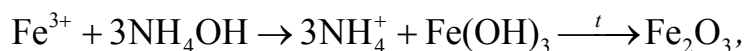
Реакция осаждения:



где Ba^{2+} – определяемый компонент; SO_4^{2-} – осадитель, например, раствор сульфата натрия; BaSO_4 – осаждаемая форма, совпадающая по составу с весовой формой.

Пример 2. *Несовпадение весовой и осаждаемой форм при анализе концентрации железа в растворе.*

Реакция осаждения:



где Fe^{3+} – определяемый компонент; NH_4OH – осадитель; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – осаждаемая форма; Fe_2O_3 – весовая форма.

Требования, предъявляемые к весовой форме:

- строго определённый состав;
- воспроизводимость условий получения;

- достаточно высокое содержание определяемого элемента;
- устойчивость на воздухе по отношению к кислороду и влаге во время взвешивания.

Расчёты в гравиметрическом анализе

Расчёт массы навески исследуемого вещества

При расчётах массы навески исходят из того, что масса полученной весовой формы при взвешивании на аналитических весах не должна превышать относительную ошибку метода $\pm 0,2\%$. Исходя из опыта, установлены следующие пригодные для работы массы навесок:

- для кристаллических осадков – масса весовой формы не менее 0,5 г:

$$m_n = 0,5 \frac{100F}{\omega} ; \quad (3.1)$$

- для аморфных осадков масса весовой формы – не менее 0,1 г:

$$m_n = 0,1 \frac{100F}{\omega} , \quad (3.2)$$

где m_n – масса навески анализируемого вещества, г;
 ω – приблизительное содержание исследуемого вещества;
 F – гравиметрический (аналитический) фактор:

$$F = z \frac{M_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в.ф}}} , \quad (3.3)$$

где $M_{\text{в-ва}}$ – молярная масса определяемого элемента; $M_{\text{в.ф.}}$ – молярная масса весовой формы; z – число молей анализируемого элемента в 1 моль весовой формы.

Например, для оксида железа (III) Fe_2O_3 коэффициент z для железа равен 2.

Расчет объёма раствора осадителя

При расчете объёма раствора осадителя пользуются формулой

$$V_{\text{ос}} = 1,5 \frac{m_n \cdot F}{d \cdot \omega} 100 , \quad (3.4)$$

где $V_{\text{ос}}$ – объём осадителя, см^3 ; 1,5 – эмпирический коэффициент избытка осадителя относительно теоретически рассчитанного по уравнению реакции осаждения; ω – концентрация раствора осадителя, %; d – плотность раствора осадителя, $\text{г}/\text{см}^3$; F – гравиметрический (аналитический) фактор; m_n – масса навески анализируемого вещества, г.

Расчеты результатов весового анализа при использовании метода осаждения

Вычисление массовой доли элемента ведут по уравнению

$$\omega = \frac{m_{\text{в.ф.}} \cdot F}{m_{\text{н}}} 100\% , \quad (3.5)$$

где ω – массовая доля анализируемого вещества, %; $m_{\text{в.ф.}}$ – масса весовой формы, г; F – гравиметрический (аналитический) фактор; $m_{\text{н}}$ – масса навески анализируемого вещества, г.

При расчёте концентрации анализируемого элемента в растворе, выраженной в г/дм³, используют формулу

$$C = F \frac{m_{\text{в.ф.}}}{V_a} 1000 , \quad (3.6)$$

где $m_{\text{в.ф.}}$ – масса весовой формы, г; F – гравиметрический (аналитический) фактор; V_a – объем аликвоты, см³.

Объёмный (титриметрический) анализ

Данная группа методов анализа основана на измерении объёма раствора с известной концентрацией, который необходимо добавить к пробе известного объёма (аликвоте) для протекания аналитической реакции в соответствии со стехиометрическим уравнением. Добавляемый реагент называют титрантом, а его раствор с заданной концентрацией – титрованным раствором.

В процессе титрования к раствору исследуемого вещества небольшими порциями прибавляют раствор титранта. По мере его добавления концентрация исследуемого раствора уменьшается, а продуктов реакции – увеличивается.

Момент титрования, когда титрант добавлен в количестве, эквивалентном исследуемому веществу, называется точкой эквивалентности.

В химических методах анализа точку эквивалентности определяют визуально по аналитическим эффектам: изменению цвета раствора, образованию осадка и др. Для этой цели используют специальные вещества – индикаторы, которые способны менять свой цвет в точке эквивалентности.

В физико-химических методах анализа точку эквивалентности устанавливают по резким изменениям электропроводности, рН раствора и др.

Соответствующий точке эквивалентности объём титранта называют эквивалентным.

Относительная ошибка объёмного анализа составляет 0,2 %.

Требования к химическим реакциям объемного анализа:

- реакция должна протекать быстро и быть практически необратимой;
- взаимодействие между определяемым веществом и титрантом должно протекать стехиометрически, т. е. в точном соответствии с уравнением реакции;
- возможность четкой фиксации точки эквивалентности;
- в растворе должны отсутствовать вещества, мешающие ходу основной реакции и определению конечной точки титрования.

Преимущества объемных методов анализа: скорость, простота, точность и возможность автоматизации.

Понятия, применяемые для обработки результатов титрования:

- молярная масса – масса одного моля вещества. Размерность – г/моль;
- эквивалент – такое количество вещества, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях.

Эквивалентная масса, $M_{\text{Э}}$, – масса одного эквивалента вещества; масса вещества и количество эквивалентов связаны уравнением:

$$n_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{Э}}} . \quad (3.7)$$

Зная молярную массу вещества, можно вычислить его эквивалентную массу по уравнению:

$$M_{\text{Э}} = \frac{M}{z} , \quad (3.8)$$

где M – молярная масса элемента, оксида, кислоты, основания или соли, г/моль; z – степень окисления элемента в продукте реакции, произведение числа атомов элемента и степени окисления элемента в оксидах, основность кислоты, кислотность основания, произведение числа атомов металла и степени окисления металла в соли, число электронов в реакции окисления-восстановления.

Молярная концентрация или молярность, C_M , – число моль растворённого вещества в одном дм^3 раствора:

$$C_M = \frac{n_{\text{р.в.}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{р.в.}}}{M_{\text{р.в.}} V_{\text{р-р}}} . \quad (3.9)$$

Молярная концентрация эквивалента или нормальность, C_n , – количество эквивалентов, $n_{э2}$ растворённого вещества, содержащееся в одном литре раствора:

$$C_n = \frac{n_{э2}}{V_{p-p}} = \frac{m_2}{M_{э2} \cdot V_{p-p}} \cdot z = z \cdot C_M . \quad (3.10)$$

Титр – выраженная в граммах масса растворённого вещества, содержащаяся в 1 см³ раствора. Титр вычисляют как отношение массы растворённого вещества к объёму раствора:

$$T = \frac{m}{V_{p-p}}, \quad \text{г/см}^3. \quad (3.11)$$

Титр титранта по определяемому веществу – выраженная в граммах масса определяемого вещества, которая эквивалентна 1 см³ титранта заданной концентрации:

$$T_{T/O} = \frac{C_T \cdot M_{э}}{1000}, \quad (3.12)$$

где C_T – концентрация титранта, моль/дм³; $M_{э}$ – эквивалентная масса определяемого вещества, г/моль.

Расчеты в титриметрическом анализе

Вычисления в титриметрическом анализе основаны на законе эквивалентов для растворов:

$$C_n \cdot V_a = C_T \cdot V_T, \quad (3.13)$$

где C_n – нормальная концентрация раствора пробы; V_a – объём аликвоты; C_T – нормальная концентрация раствора титранта; V_T – измеренный эквивалентный объём.

Вычисление объема аликвоты

Расчет объема аликвоты ведут исходя из предполагаемого объема титранта, который должен расходоваться на титрование. Чтобы выполнить требования точности титрования и избежать избыточного расхода титранта, его объем обычно берут в пределах от 5 до 15 см³. Объем аликвоты можно вычислить по уравнению

$$V_a = \frac{C_T}{C_n} 10, \quad (3.14)$$

где 10 – предполагаемый объем расхода титранта, см³.

Вычисление навески исследуемого вещества

Массу навески исследуемого вещества m_n рассчитывают исходя из содержания анализируемого вещества в сухой пробе ω , объема мерной колбы V_K , в которой предполагается растворять навеску, концентрации C_T и объема титранта V_T , объема аликвоты V_a :

$$m_n = 0,1 \frac{C_T \cdot V_T \cdot M \cdot V_K}{z \cdot \omega \cdot V_a}, \quad (3.15)$$

где M – молярная масса анализируемого вещества, г/моль.

Вычисление концентрации анализируемого раствора

Вычисление концентрации анализируемого раствора выполняется на основании закона эквивалентов для растворов.

Молярную концентрацию эквивалента вычисляют по уравнению

$$C_n = \frac{C_T \cdot V_T}{V_a}. \quad (3.16)$$

Молярную концентрацию рассчитывают по формуле

$$C_M = \frac{1}{z} \frac{C_T \cdot V_T}{V_a}. \quad (3.17)$$

Массовую концентрацию вычисляют по уравнению:

$$C_{z/l} = \frac{M}{z} \frac{C_T \cdot V_T}{V_a}. \quad (3.18)$$

Вычисление массовой доли анализируемого вещества в сухой пробе.

Для расчёта массовой доли анализируемого вещества в навеске сухой пробы можно воспользоваться уравнением

$$\omega = 0,1 \frac{M \cdot C_T \cdot V_T \cdot V_K}{z \cdot V_a \cdot m_n}, \quad \% \quad (3.19)$$

где M – молярная масса анализируемого вещества, г/моль.

Классификация титриметрических методов

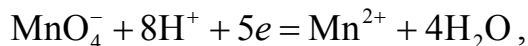
Кислотно-основное титрование

Аналитическая реакция – нейтрализация кислоты щёлочью или, наоборот, щёлочи кислотой. Эквивалентную точку определяют обычно с помощью цветных индикаторов.

Окислительно-восстановительное титрование

Аналитическая реакция – окислительно-восстановительная. В зависимости от титранта можно выделить следующие виды редоксиметрии:

Перманганатометрия – титрование раствором $KMnO_4$ в кислой среде. Восстановление титранта протекает по реакции:



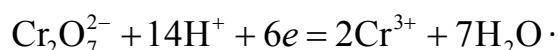
в ходе которой малиновый раствор перманганата обесцвечивается. От первой избыточной капли титранта появляется розовая окраска, по которой отмечают эквивалентную точку.

Классификация титриметрических методов представлена в таблице 3.5.

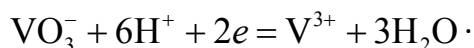
Таблица 3.5 – Классификация титриметрических методов

Метод	Тип реакции	Титранты
Нейтрализация, или кислотнo-основное титрование	Кислотно-основной $H^+ + OH^- = H_2O$	$HCl, NaOH, Na_2CO_3$
Оксидиметрия, или окислительно-восстановительное титрование	Окислительно-восстановительный $aOX_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOX_2$	$KMnO_4, K_2Cr_2O_7, Na_2S_2O_3$
Комплексометрия	Комплексообразование $M + L = ML$	Трилон Б (ЭДТУ)
Осаждение	Осаждение труднорастворимых солей: $M + X = MX \downarrow$	$AgNO_3, KSCN$

Дихроматометрия – титрование раствором $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде. Дихромат калия восстанавливается по реакции:



Ванадатометрия – титрование кислым раствором ванадата аммония по реакции:



Йодометрия – титрование раствором йода. Часто применяют метод обратного титрования – к аликвоте пробы добавляют избыток титрованного раствора йода, а затем оттитровывают избыточный йод раствором тиосульфата натрия.

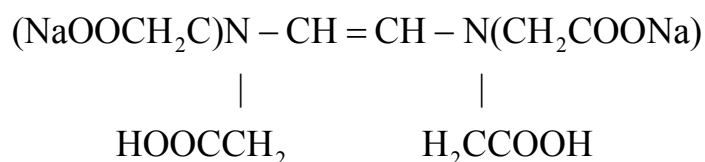
Восстановительное титрование растворами соли Мора, как часто называют сульфат железа (II), тиосульфата натрия и др.

При расчёте результатов окислительно-восстановительного титрования *нормальные концентрации титранта и определяемого элемента выражают в электрохимических эквивалентах на литр.*

Электрохимический эквивалент равен молярной массе соединения, делённой на число электронов в полуреакции его восстановления или окисления. Например, электрохимический эквивалент перманганата калия равен молярной массе, делённой на 5, тогда как химический эквивалент этого соединения в обменной реакции равен его молярной массе.

Комплексометрия

Аналитическая реакция – связывание определяемого элемента в растворимый комплекс. В качестве титрантов используют органические комплексоны с несколькими функциональными группами в молекуле, которые образуют с катионами металлов пяти- или шестичленные гетероциклы, называемые хелатами. Наиболее распространённый комплексон – дигидроэтилендиаминтетраацетат натрия, имеющий техническое название трилон Б. Формула трилона Б следующая:



Образующийся в результате диссоциации в растворе анион дигидроэтилендиаминтетраацетата H_2Tr^{2-} реагирует с катионами металлов по уравнению: $\text{H}_2\text{Tr}^{2-} + \text{Me}^{z+} = \text{MeTr}^{z-2} + 2\text{H}^+$.

Индикаторы трилонометрического титрования – это слабые окрашенные органические кислоты, образующие с катионами металлов комплексы, менее устойчивые, чем комплексы с трилоном Б. При добавлении индикатора раствор окрашивается за счёт образования металл-индикаторного комплекса: $\text{Me}^{2+} + 2\text{HInd} = \text{Me}(\text{Ind})_2 + 2\text{H}^+$.

С индикатором связана малая часть катионов металла. Остальные катионы определяемого элемента в ходе титрования постепенно связываются в комплекс с трилоном. Когда все свободные катионы металла будут связаны с трилоном, он вытеснит индикатор из неустойчивого металл-индикаторного комплекса: $\text{Me}(\text{Ind})_2 + \text{H}_2\text{Tr}^{2-} = \text{MeTr}^{2-} + 2\text{HInd}$.

В результате окраска раствора изменяется, что позволяет установить эквивалентную точку.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Из навески чугунных стружек массой 2,851 г после соответствующей обработки получили 0,0824 г диоксида кремния. Вычислить процентное содержание кремния в чугуне.

Задание 2. При анализе навески 0,4620 г пирита получили 1,774 г сульфата бария. При параллельном анализе второй навески 0,4224 г получили 1,6170 г сульфата бария. Каково среднее содержание серы в пирите?

Задание 3. Рассчитать концентрацию серной кислоты в г/дм³, если на титрование аликвоты 10 см³ израсходовали 20,60 см³ 1,01н раствора едкого натра.

Задание 4. Из 6,2270 г буры $Na_2B_2O_7 \cdot 10H_2O$ приготовили 250 см³ раствора. На титрование аликвоты 25 см³ этого раствора израсходовали 24,17 см³ соляной кислоты. Определить нормальную концентрацию растворов буры и соляной кислоты.

Задание 5. На титрование аликвоты раствора сульфата никеля (II) объемом 10 см³ израсходовали 12,4 см³ 0,05М раствора трилона Б. Вычислить нормальную концентрацию сульфата никеля.

Лабораторная работа «Определение кристаллизационной воды в хлориде бария»

Цель работы: определить содержание кристаллизационной воды в хлориде бария.

Кристаллизационной называется вода, входящая в структуру кристаллов некоторых веществ, называемых кристаллогидратами. Содержание кристаллизационной воды в кристаллогидратах отвечает определённым химическим формулам: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и др. Кристаллогидраты, находясь в закрытой ёмкости, частично разлагаются с образованием безводного вещества и паров воды. Разложение происходит до тех пор, пока давление водяных паров не достигнет некоторой определённой для кристаллогидрата при данной температуре величины. При этом устанавливается состояние динамического равновесия: $BaCl_2 \cdot 2H_2O \leftrightarrow BaCl_2 + 2H_2O$.

Давление пара у разных кристаллогидратов при данной температуре различно. Например, при 30 °С оно составляет у глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 27 мм рт. ст., у медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 12,5 мм рт. ст., а у хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ – 5 мм рт. ст. С этими различиями связано неодинаковое поведение кристаллогидратов при хранении их на воздухе. Если давление пара кристаллогидрата

превышает парциальное давление водяных паров в воздухе, кристаллы «выветриваются», т. е. постепенно теряют кристаллизационную воду.

Например, глауберова соль, сода выветривается при стоянии на воздухе. В отличие от них, кристаллогидраты с меньшим давлением пара не выветриваются, а некоторые даже поглощают водяные пары из воздуха.

Например, кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ превращается в более насыщенный водой кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На способности $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поглощать водяные пары и основано применение этого вещества в эксикаторах.

При нагревании кристаллогидраты разлагаются с выделением воды. На этом основано определение содержания кристаллизационной воды в кристаллогидратах.

Ход определения

1. Взятие навески. Тщательно вымытый и высушенный бюкс взвесьте вместе с крышкой на аналитических весах. Поместите в него около 1,5 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и, закрыв крышкой, снова взвесьте.

2. Высушивание. Сняв с бюкса крышку, поместите его на полку сушильного шкафа. Крышку положите в шкаф рядом с бюксом.

Под бюкс необходимо подложить листок бумаги с указанием своей фамилии. Установите температуру в сушильном шкафу 125 °С и время сушки – 1,5–2 часа.

По окончании времени сушки, закройте бюкс и перенесите его тигельными щипцами в эксикатор, расположенный около сушильного шкафа. Выдержите бюкс в эксикаторе 30 минут. Затем снова взвесьте бюкс с крышкой.

Проведите повторную сушку (30 мин) и охлаждение бюкса (30 мин) и снова взвесьте его.

Если второе взвешивание дало тот же результат, что и первое, или отличается от него не более чем на 0,0002 г, кристаллизационную воду можно считать удалённой полностью.

Результаты всех взвешиваний обязательно записывайте в тетрадь.

Если работу приходится прерывать, оставляйте бюкс в эксикаторе. Высушивание вещества будет продолжаться в нём вследствие поглощения водяных паров хлоридом кальция. Высушивание в эксикаторе будет происходить только в том случае, если шлиф его хорошо смазан.

3. Вычисление. Например, получены следующие цифровые данные:

Вес бюкса с веществом	Вес пустого бюкса	Навеска $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Вес бюкса с веществом после высушивания
9,5896 г	8,1320 г	1,4576 г	1 – 9,3758 г 2 – 9,3748 г 3 – 9,3748 г

Отбросив результат первого взвешивания (9,3758), находим количество кристаллизационной воды в навеске:

$$9,5896 - 9,3748 = 0,2148 \text{ г.}$$

Вычисляем процент кристаллизационной воды:

$$1,4576 \text{ г} - 0,2148 \text{ г воды}$$

$$100 \text{ г} - X$$

$$X = 0,2147 \cdot 100 / 1,4575 = 14,74 \text{ \%}.$$

4. Проверка точности определения. Для проверки найденную величину сравните с теоретически вычисленным значением процентного содержания воды в $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

$$244,3 \text{ г } BaCl_2 \cdot 2H_2O \text{ содержит } 36,03 \text{ г } H_2O$$

$$100 \text{ \%} - X$$

$$X = 36,03 \cdot 100 / 244,3 = 14,75 \text{ \%}.$$

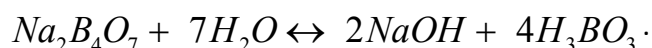
Относительная ошибка:

$$\Delta_{\text{отн.}} = \frac{|m_{\text{теор.}} - m_{\text{эксп.}}|}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% \Rightarrow \Delta_{\text{отн.}} = \frac{|14,75 - 14,74|}{14,75} \cdot 100 = 0,07\%$$

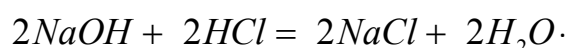
Лабораторная работа «Определение содержания щелочи в растворе»

Цель работы: определить массу гидроксида натрия в растворе неизвестной концентрации методом кислотно-основного титрования.

1. Приготовление раствора буры. Титр раствора соляной кислоты устанавливают, пользуясь в качестве исходного вещества бурой $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Буря достаточно устойчива, и её эквивалент имеет большую величину (190,7). При растворении в воде буря гидролизуеться:



Так как образующаяся ортоборная кислота является слабой кислотой, а $NaOH$ – сильное основание, раствор буры имеет сильнощелочную реакцию и может достаточно точно титроваться кислотами:



Суммируя оба уравнения, получим общее уравнение:



Раствор в точке эквивалентности представляет собой смесь NaCl с борной кислотой. Величина pH раствора определяется присутствием борной кислоты. Пренебрегая изменением объёма при титровании и учитывая, что pK борной кислоты равен 9,24, находим:

$$pH = \frac{1}{2} PK_{кисл.} - \frac{1}{2} \lg C_{кисл.} = 9,24 / 2 + 0,5 = 5,1.$$

Следовательно, буру можно титровать с метиловым оранжевым, т. к. его показатель титрования ($pT = 4$) не выходит за пределы скачка на кривой титрования ($pT = 4,0-6,2$). С фенолфталеином ($pT = 9$) или лакмусом ($pT = 7$) это титрование проводить нельзя.

Ход определения

Пользуясь мерной колбой ёмкостью 250 см³ или 200 см³, приготовьте титрованный раствор буры.

Рассчитайте сначала массу навески. Так как моль (381,4 г) буры реагирует с двумя молями соляной кислоты, эквивалент буры равен: $381,4 : 2 = 190,7$.

Для получения 1 дм³ 0,1н раствора потребуется 19,07 г, а для 250 см³ – $19,07 : 4 = 4,7875$ г буры. Стараться отвесить в точности вычисленное количество её не нужно – это не даст никаких преимуществ, а времени отнимет больше. Поэтому, поместив в бюкс предварительно отвешенное на технических весах количество буры (4–5 г), точно взвесьте бюкс с бурой на аналитических весах. Затем осторожно пересыпьте буру через сухую воронку в мерную колбу. После этого бюкс с оставшимися в нём крупинками буры снова точно взвесьте и по разности найдите вес буры, насыпанной в колбу.

Дистиллированной водой тщательно смойте буру из воронки в колбу. Добавьте в колбу столько горячей дистиллированной воды (в холодной бура плохо растворяется), чтобы она была на 2/3 объёма, выньте воронку и, перемешивая содержимое колбы плавными круговыми движениями, добейтесь, чтобы вся бура растворилась. После этого охладите раствор до комнатной температуры и разбавьте его до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешайте содержимое колбы, предварительно закрыв её пробкой и много раз перевёртывая и встряхивая колбу.

Затем вычислите титр и нормальность раствора. Для нахождения титра нужно массу навески поделить на объём раствора. Например, если навеска буры равнялась 4,6812 г, то $T = 4,6812 / 250,0 = 0,01873$ г/см³.

Чтобы перейти к нормальности, умножаем на 1000 (для расчёта на 1 дм³) и делим на величину эквивалента:

$$C_n = 0,01873 \cdot 1000 / 190,7 = 0,09822 \text{ н.}$$

2. Приготовление раствора HCl. Один литр 0,1N соляной кислоты содержит 3,646 г или приблизительно 3,6 г HCl. Вычислим, в каком объёме концентрированной соляной кислоты (уд. вес 1,19 г/см³) содержится такое количество HCl. Концентрированная соляная кислота содержит 38 % HCl.

$$100 \text{ г} - 38 \text{ г}$$

$$X - 3,6 \text{ г}$$

$$X = 100 \cdot 3,6 / 38 = 9,5 \text{ г} \quad V = 9,5 / 1,19 = 7,98 \text{ см}^3.$$

Отмерив приблизительно вычисленный объём (7–8 см³) концентрированной соляной кислоты при помощи маленькой мензурки, разбавьте её дистиллированной водой до 1 дм³, пользуясь большим мерным цилиндром. Полученный раствор тщательно перемешайте.

3. Титрование. Заполните чистую бюретку почти доверху приготовленным раствором HCl, затем, подставив под неё колбу или стакан и приоткрыв зажим, заполните бюретку так, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха и установите уровень раствора HCl в бюретке на нуле.

Затем в чистую коническую колбу пипеткой отберите 25 см³ раствора буры, предварительно ополоснув пипетку этим раствором. Последнюю оставшуюся в пипетке каплю жидкости не выдувайте, а снимите (насколько возможно) прикосновением кончика пипетки к стенке колбы. В раствор буры добавьте 2 капли метилоранжа. В другой колбе приготовьте свидетель. Для этого отмерьте мензуркой 50 см³ дистиллированной воды, добавьте 2 капли метилоранжа и 1 каплю кислоты из бюретки, чтобы появилось слабое порозовение раствора. Затем установите уровень раствора в бюретке на нуле.

Поставьте колбу с раствором буры на лист белой бумаги под бюретку и понемногу приливайте из бюретки раствор соляной кислоты, всё перемешивая плавными круговыми движениями колбы. Нужно заметить, когда от одной капли соляной кислоты жёлтый раствор приобретёт розовый оттенок, как у приготовленного свидетеля. Точно это заметить при первом титровании трудно. Титрование необходимо повторить ещё 1–2 раза. Добившись перемены окраски раствора от одной капли соляной кислоты, сделайте отсчёт по бюретке и запишите его. Если возникнет сомнение, переменялась ли окраска раствора, добавьте ещё каплю соляной кислоты. Если перемена окраски действительно произошла, то прибавленная капля вызовет сильное порозовение раствора. Принимать во внимание эту лишнюю каплю не следует.

При всех отсчётах необходимо следить за тем, чтобы глаз был на уровне мениска.

4. Вычисление титра раствора соляной кислоты. Например, на титрование 25 см³ раствора буры, нормальность которого равна 0,09504,

израсходовано 23,40; 23,20; 23,28 и 23,20 см³ HCl. Отбросив сильно отклонившуюся величину 23,40, найдём среднее:

$$V_{\text{HCl}} = (23,20 + 23,28 + 23,20) / 3 = 23,23 \text{ см}^3.$$

Обозначив искомую нормальность раствора HCl через C_{H} и, пользуясь правилом, согласно которому произведения их объёмов на их нормальность должны быть одинаковыми для обоих реагирующих веществ, можно написать:

$$\begin{aligned} 23,23 \cdot C_{\text{H}} &= 25,00 \cdot 0,09822 \\ C_{\text{H}} &= 25,00 \cdot 0,09822 / 23,23 = 0,1057 \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Титр соляной кислоты:

$$T_{\text{HCl}} = 0,1057 \cdot 36,46 / 1000 = 0,003854 \text{ г/см}^3,$$

где 36,46 – эквивалент HCl.

5. Определение содержания щёлочи в растворе. Из колбы, где находится исследуемый раствор NaOH, отберите пипеткой 25,00 см³ и оттитруйте три таких порции раствором соляной кислоты в присутствии 2 капель метилоранжа, поступая так же, как при установке титра HCl. Нормальность раствора NaOH определите из соотношения:

$$C_{\text{H NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{H HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}.$$

Титр NaOH определите по формуле

$$T_{\text{NaOH}} = C_{\text{H NaOH}} \cdot 40 / 1000,$$

где 40 – эквивалент NaOH.

Лабораторная работа «Определение жёсткости воды»

Цель работы: экспериментально определить временную, общую и постоянную жёсткость водопроводной воды. Установить класс жёсткости.

Ввиду широкой распространенности кальция, соли его почти всегда содержатся в природной воде. Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция и магния, называется

жесткой водой в противоположность *мягкой воде*, содержащей мало таких солей или вообще не содержащей их.

Суммарное содержание солей магния и кальция в воде называется *общей жесткостью*. Она подразделяется на *карбонатную жесткость*, обусловленную присутствием карбонатов кальция и магния; и *некарбонатную*, обусловленную присутствием солей сильных кислот (сульфатов и хлоридов) кальция и магния. При длительном кипячении воды, обладающей карбонатной жесткостью, в ней появляется осадок, состоящий главным образом из CaCO_3 и выделяется CO_2 . Поэтому карбонатную жесткость называют еще *временной жесткостью*. Количественно временную жесткость характеризуют содержанием карбонатов, удаляющихся из воды при ее кипячении в течение часа. Жесткость, остающаяся после такого кипячения, называется *постоянной жесткостью*. Жесткость воды выражают суммой миллимолей ионов кальция и магния, содержащихся в одном литре воды.

Один миллимоль жесткости отвечает содержанию $20,04 \text{ мг/дм}^3 \text{ Ca}^{2+}$ или $12,6 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mg}^{2+}$.

По значению жесткости воду условно делят на:

- | | |
|---------------------|-------------------------------------|
| – очень мягкую | до 1 ммоль/дм^3 ; |
| – мягкую | $1\text{--}4 \text{ ммоль/дм}^3$; |
| – средней жесткости | $4\text{--}8 \text{ ммоль/дм}^3$; |
| – жесткую | $8\text{--}12 \text{ ммоль/дм}^3$; |
| – очень жесткую | более 12 ммоль/дм^3 . |

Жесткость воды может быть рассчитана по формуле

$$Ж = 1000 \cdot m_B / [M_{\text{экв}}(B) \cdot V],$$

где m_B – масса ионов кальция или магния (или их солей), г; $M_{\text{экв}}(B)$ – эквивалентная масса кальция или магния (или их солей), г/моль; V – объём воды, дм^3 .

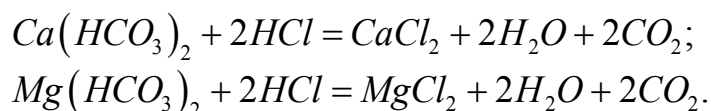
По указанной формуле жесткость рассчитывается отдельно по кальцию и магнию, а затем суммируется.

Опыт 1. Определение карбонатной («временной») жесткости воды.

Ход опыта. В большой химический стакан налейте воду из водопроводного крана, дайте отстояться 10 минут.

В три колбочки налейте по 50 см^3 исследуемой воды, прибавьте в каждую по три капли индикатора метилоранж. Проводите титрование $0,1 \text{ н}$ раствором соляной кислоты до тех пор, пока бледно-желтый цвет раствора не перейдет в светло-оранжевый от прибавления только одной

капли соляной кислоты. При этом кислота нейтрализует гидрокарбонаты кальция и магния



В соответствии с законом эквивалентов, количества эквивалентов участвующих в реакции веществ должно быть одинаковым, следовательно:

$$C_n(\text{Me}(\text{HCO}_3)_2) \cdot V_{(\text{H}_2\text{O})} = C_n(\text{HCl}) \cdot V_{\text{cp}}(\text{HCl}),$$

где $V(\text{H}_2\text{O})$ – объём титруемой жёсткой воды; $V(\text{HCl})$ – средний объём раствора HCl, израсходованный на титрование; $C_n(\text{HCl})$ – молярная концентрация эквивалента соляной кислоты; $C_n(\text{Me}(\text{HCO}_3)_2)$ – молярная концентрация эквивалента солей жёсткости в воде.

$$J_{\text{врем.}} = C_n(\text{Me}(\text{HCO}_3)_2) \cdot 1000.$$

№ п/п	Объём 0,1 н-ра HCl $V(\text{HCl})$, см ³	Средний объём HCl $V_{\text{cp}}(\text{HCl})$, см ³
1		
2		
3		

Вычислить временную жёсткость воды.

Опыт 2. Определение общей жёсткости.

Общую жёсткость воды определяют комплексометрическим титрованием с применением реактива трилон Б.

Заполните бюретку раствором трилона Б (0,05н). Отмерьте пипеткой 50 см³ анализируемой воды и перенесите её в коническую колбу для титрования. Добавьте 5 см³ буферного раствора NH₄OH + NH₄Cl (для поддержания pH в интервале 9–10) и 3–5 капель индикатора эриохрома чёрного, при котором раствор окрасится в фиолетовый цвет.

Перемешайте раствор и сразу титруйте из бюретки раствором трилона Б до перехода фиолетовой окраски в синюю.

Титрование повторите три раза, как в предыдущем опыте. Результаты запишите в таблицу.

Рассчитайте общую жёсткость по такой же формуле, что и временную, только вместо объёма и эквивалентной концентрации соляной кислоты возьмите объём трилона Б и его концентрацию.

№ п/п	Объём 0,05 н р-ра трилона Б, V(трилона Б), см ³	Средний объём р-ра трилона Б, V _{ср} (трилона Б), см ³
1		
2		
3		

Постоянную жёсткость определите из соотношения:

$$J_{\text{пост}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{врем}}$$

Сделайте вывод по работе, укажите характеристику жёсткости воды.

Лабораторная работа «Перманганатометрия»

Цель работы: освоить особенность приготовления раствора перманганата калия. Приготовить рабочий раствор перманганата калия заданной концентрации. Определить содержание железа (II) в растворе соли Мора.

1. Приготовление рабочего раствора $KMnO_4$. Титрование перманганатом проводят без индикатора. Поскольку одна капля раствора $KMnO_4$, даже при концентрации в 0,01н, окрашивает в конце титрования 50 см³ раствора в отчётливо розовый цвет, нет необходимости употреблять 0,01н раствор $KMnO_4$. Обычно применяют его 0,02н раствор. Перманганат всегда содержит примеси, кроме того, он разлагается под влиянием восстановителей, поэтому концентрация раствора $KMnO_4$ в первое время после приготовления несколько уменьшается. Следовательно, приготовить титрованный раствор перманганата по точной навеске нельзя.

Раствор готовят следующим образом. Взвесьте на технических весах навеску $KMnO_4$, требуемую для получения 1 дм³ его 0,02н раствора. Она равна $0,02 \cdot 31,61 \text{ г} = 0,63 \text{ г}$. Затем отмерьте большим мерным цилиндром 1 дм³ дистиллированной воды для растворения навески. Так как кристаллы $KMnO_4$ растворяются довольно медленно, часть отмеренной воды нагрейте почти до кипения и небольшими порциями при тщательном перемешивании добавляйте к навеске в стакане. Время от времени сливайте жидкость в мерную колбу на 1 дм³.

По окончании растворения долейте в колбу на 1 дм³ дистиллированную воду до метки и тщательно перемешайте раствор.

2. Установка титра рабочего раствора $KMnO_4$. Для установки титра раствора $KMnO_4$ обычно используют оксалат натрия $Na_2C_2O_4$.

При титровании протекает реакция:



Окисление ионов $C_2O_4^{2-}$ происходит по схеме $C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$.

Следовательно, масса эквивалента $Na_2C_2O_4$

$$M_{\text{э}} = 134,02 / 2 = 67,01 \text{ г/моль}$$

3. Приготовление раствора исходного вещества. Возьмите на аналитических весах точную навеску $Na_2C_2O_4$, около $0,02 \cdot 67,01 \cdot 0,25 \approx 0,335$ г, перенесите её в мерную колбу ёмкостью 250 см^3 , растворите в холодной дистиллированной воде, разбавьте раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешайте его.

Вычислите и запишите нормальность раствора.

Титрование. Отмерьте пипеткой 25 см^3 полученного раствора исходного вещества и, прибавив к нему $10\text{--}15 \text{ см}^3$ 2н раствора серной кислоты, нагрейте жидкость до $76\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$ (кипеть не давайте, так как при кипении соль может разлагаться).

Раствор $KMnO_4$ поместите в бюретку и установите уровень жидкости на нуле (лучше употреблять бюретки со стеклянным краном; можно пользоваться и обыкновенной бюреткой, но по окончании титрования нужно раствор $KMnO_4$ вылить из бюретки и ополоснуть её дистиллированной водой).

Затем приливайте раствор $KMnO_4$ по каплям к горячему раствору $Na_2C_2O_4$. Каждую следующую каплю прибавляйте только после того, как исчезла окраска от предыдущей капли. Первые капли раствора $KMnO_4$ обесцвечиваются довольно медленно. Но как только образуется немного ионов Mn^{2+} , являющихся катализатором для этой реакции (автокатализ), дальнейшее обесцвечивание происходит практически мгновенно. Нужно уловить момент, когда одна капля $KMnO_4$ окрасит весь раствор в не исчезающий в течение $1\text{--}2$ минут бледно-розовый цвет. Точное титрование проводите не менее трёх раз и возьмите среднее значение.

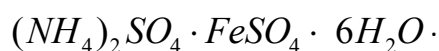
Вычисление. Определите нормальность раствора $KMnO_4$, исходя из соотношения:

$$V_{KMnO_4} \cdot C_{н KMnO_4} = V_{Na_2C_2O_4} \cdot C_{н Na_2C_2O_4}$$

4. Определение железа (II). Соль железа (II) титруют $KMnO_4$, при этом протекает реакция



В качестве примера определите содержание железа в растворе соли Мора, представляющую собой двойную соль состава:



Возьмите навеску соли Мора с таким расчётом, чтобы после растворения её в мерной колбе ёмкостью 250 дм^3 получился примерно

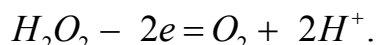
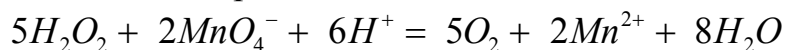
0,02н раствор. При растворении навески влейте в колбу 50 см³ 2н раствора серной кислоты, долейте до метки дистиллированную воду и тщательно перемешайте. После этого приступайте к титрованию, которое ведут без нагревания, так как при нагревании соли железа (II) окисляются кислородом воздуха.

Отмерьте пипеткой 20–25 см³ раствора соли Мора и оттитруйте её раствором KMnO₄ до появления розовой окраски от одной избыточной капли KMnO₄. Титрование повторите ещё 2 раза и возьмите среднее значение. Рассчитайте нормальность раствора FeSO₄:

$$C_{нKMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} = C_{нFeSO_4} \cdot V_{FeSO_4}.$$

5. Определение перекиси водорода H₂O₂.

Определение основано на реакции:



Следовательно, $M_{эH_2O_2} = 34,01 / 2 = 17,00 \text{ г / моль}$

10 см³ 3%-го H₂O₂ перенесите в мерную колбу ёмкостью 250 см³ и долейте до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора пипеткой отберите 20–25 см³ и перенесите в коническую колбу, добавьте 5–10 см³ 2н раствора серной кислоты и титруйте перманганатом калия. Повторив титрование 2–3 раза, возьмите средний результат.

Затем вычислите нормальность H₂O₂:

$$V_{H_2O_2} \cdot C_{нH_2O_2} = V_{KMnO_4} \cdot C_{нKMnO_4}.$$

После этого найдите общее количество H₂O₂ в 250 см³ раствора:

$$m_{H_2O_2} = 0,25 \cdot 17 \cdot C_{нH_2O_2}.$$

РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 4.1. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В 1861 г. А. М. Бутлеров сформулировал научную теорию строения органических веществ, которая послужила толчком для развития органической химии как самостоятельной науки.

Сущность теории строения Бутлерова сводится к следующим **основным положениям**:

1. Химическая природа каждой сложной молекулы определяется природой составляющих ее атомов, их количеством и химическим строением.

2. Химическое строение – это определенный порядок чередования атомов в молекуле, взаимное их влияние друг на друга (как соседних, так и через другие атомы).

3. Химическое строение веществ определяет их физические и химические свойства.

4. Изучение свойств веществ позволяет определять их химическое строение.

5. Строение молекулы можно выразить структурной формулой, которая для данного вещества является единственной.

Строение органических соединений изображают с помощью формул. Различают следующие их виды:

– эмпирическая – показывает низшее целочисленное соотношение различных атомов в молекуле, например CH_3 (этан C_2H_6); CH_2O (уксусная кислота $C_2H_4O_2$);

– молекулярная (брутто-) – показывает истинное число различных атомов в молекуле: C_2H_6 (этан); C_2H_4 (этилен); $C_2H_4O_2$ (уксусная кислота);

– структурная – отражает не только вид и число атомов в молекуле, но и порядок связи между атомами (строение).

Структурные формулы могут быть представлены в следующем виде:

– развернутые структурные формулы, например этан;

– сокращенные структурные формулы: пропан $CH_3-CH_2-CH_3$ или $CH_3CH_2CH_3$;

– скелетные структурные формулы, например гексан.



По строению углеродного скелета органические соединения классифицируют:

Г

Рисунок 4.1 – Классификация органических соединений

Ациклические (алифатические) – соединения с открытой цепью атомов углерода.

Насыщенные – соединения, не способные присоединять водород или другие вещества.

Ненасыщенные – соединения, способные присоединять водород или другие вещества.

Циклические – соединения с замкнутой в цикл цепью атомов.

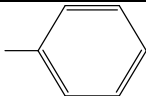
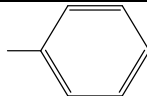
Карбоциклические – соединения, в которых цепь, состоящая только из атомов углерода, замкнута в цикл.

Гетероциклические – соединения, имеющие в составе циклического скелета, кроме атомов углерода, один или несколько гетероатомов – как правило, атомы азота, кислорода, серы.

Углеродный скелет (углеродная цепь) – последовательность связывания атомов углерода в молекуле.

Функциональная группа – атом или группа атомов, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу и отвечают за его химические свойства. В зависимости от природы функциональной группы производные углеводородов делят на классы (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Основные функциональные группы и соответствующие им классы органических соединений

Группа	Название класса	Общая формула
$-F, -Cl, -Br, -I$ ($-Hal$)	Галогенпроизводные	$R-Hal$
$-OH$	Спирты Фенолы	$R-OH$ $Ar-OH$
$-SH$	Меркаптаны	$R-SH$
$-OR$	Простые эфиры	$R-O-R'$
$-N=O$	Нитрозосоединения	$R-N=O$
	Нитросоединения	$R-NO_2$
	Альдегиды	$R-CH=O$
	Кетоны	$R-C(O)-R'$
	Карбоновые кислоты	$R-C(O)OH$
$-SO_3H$	Сульфокислоты	$R-SO_3H$
	Сложные эфиры	$R-C(O)OR'$
	Амиды	$R-C(O)NH_2$
$-C\equiv N$	Нитрилы	$R-C\equiv N$
$-CH=CH_2$	Алкены	$R_1R_2C=CR_3R_4$
$-C\equiv CH$	Алкины	$R_1C\equiv CR_2$
	Ароматические углеводороды	

Номенклатура органических соединений

Номенклатурой называют совокупность правил, по которым образуются названия соединений. Пользуясь этими правилами, можно построить название любого органического соединения. При этом должен соблюдаться важный принцип: *каждому названию должно соответствовать одно соединение*. В органической химии применяют несколько систем номенклатур, основные из них – *тривиальная, рациональная и систематическая*.

Тривиальная номенклатура

Представляет собой систему исторически сложившихся названий, применяемых до настоящего времени. Эти названия не отражают строение молекул и зачастую связаны с источником выделения органического соединения (муравьиная кислота, яблочная кислота), окраской (метилоранж, малахитовый зеленый), способом получения (ацетон, фенолфталеин) и пр.

Для рассмотрения научных номенклатур – рациональной и номенклатуры ИЮПАК (заместительной) – следует усвоить некоторые базовые понятия и термины, используемые при составлении названий.

Гомологический ряд – ряд близких по строению и химическому поведению соединений, каждый последующий (высший) член которого отличается от предыдущего (низшего) на одну группу CH_2 – гомологическую разность.

Ниже приведен гомологический ряд алканов:

Формула	Название
CH_4	Метан
CH_3CH_3 (C_2H_6)	Этан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C_3H_8)	Пропан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C_4H_{10})	Бутан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (C_5H_{12})	Пентан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (C_6H_{14})	Гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (C_7H_{16})	Гептан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ (C_8H_{18})	Октан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ (C_9H_{20})	Нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)	Декан

Общая формула гомологического ряда – формула, которая отражает молекулярную формулу каждого члена гомологического ряда при определенном значении числа атомов углерода, которое выражается индексом n ($n = 1, 2, 3$ и т. д.). Например, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ – общая формула гомологического ряда алканов, при $n = 1$, получаем CH_4 – метан.

Углеродный скелет (*углеродная цепь*) – последовательность связывания атомов углерода в молекуле.

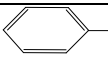
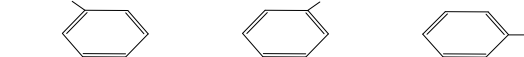
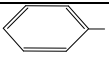
Нормальный углеродный скелет – линейная цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода: $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$.

Разветвленный углеродный скелет – цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода, имеющая ответвления:

В углеводородной цепи атомы углерода, связанные с одним атомом углерода, называются первичными, с двумя – вторичными, с тремя – третичными, с четырьмя – четвертичными.

Алкильная группа (углеводородный радикал) – фрагмент, который остается после удаления атома водорода из молекулы алкана. В качестве общего символа для обозначения алкильной группы принята латинская буква **R**.

Таблица 4.2 – Названия некоторых алкильных групп

Структурная формула группы	Название и краткое обозначение
	Метил
	Этил
	Пропил
	Изопропил
	Бутил
	втор-Бутил
	Изобутил
	трет-Бутил
	Винил, этенил
	Аллил
	Фенил
	Толил (о-, м-, п-)
	Бензил

Первичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на первичном атоме углерода (этил-, пропил, бутил-, изобутил- и др.).

Вторичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на вторичном атоме углерода (изопропил, вторбутил- и др.).

Третичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на третичном атоме углерода (*трет*-бутил- и др.).

Рациональная номенклатура – это номенклатура, за основу названия в которой принимают название наиболее простого (чаще первого, реже второго) члена гомологического ряда. Все остальные соединения рассматривают как его производные, образованные замещением в нем атомов водорода алкильными группами, атомами или функциональными группами.

Чтобы назвать соединение по рациональной номенклатуре, необходимо:

- 1) определить класс называемого соединения;
- 2) выбрать *основу* названия;
- 3) перечислить окружающие *основу* заместители по степени их усложнения, при этом одноименные радикалы группировать с префиксами *ди-*, *три-* и *тетра-*;
- 4) составить название, начиная с названия заместителей от более простых к более сложным и заканчивая названием основы.

Умножающие префиксы – приставки *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д., применяемые для обозначения числа одинаковых заместителей (или кратных связей).

Пример:

Таблица 4.3 – Основы рациональных названий и окончаний по систематической номенклатуре основных классов органических соединений

Класс соединений	Общая структурная формула	Основа рациональных названий	Название основы по рациональной номенклатуре	Суффикс функции по ИЮПАК
1	2	3	4	5
Алканы			Метан	-ан
Алкены			Этилен	-ен
Алкины			Ацетилен	-ин
Арены			Бензол	Бензол
Спирты			Карбинол	+ ол
Альдегиды			Уксусный альдегид	+ аль
Кетоны			Кетон	+ он

Окончание таблицы 4.3

1	2	3	4	5
Кислоты			Уксусная кислота	+ овая кислота
Амины			Амин	амин

Систематическая номенклатура ИЮПАК – является наиболее общепризнанной и универсальной. Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

Чтобы назвать соединение по номенклатуре ИЮПАК, нужно:

1) выбрать родоначальную структуру, которой может быть углеродная цепь или цикл, включающие старшую группу;

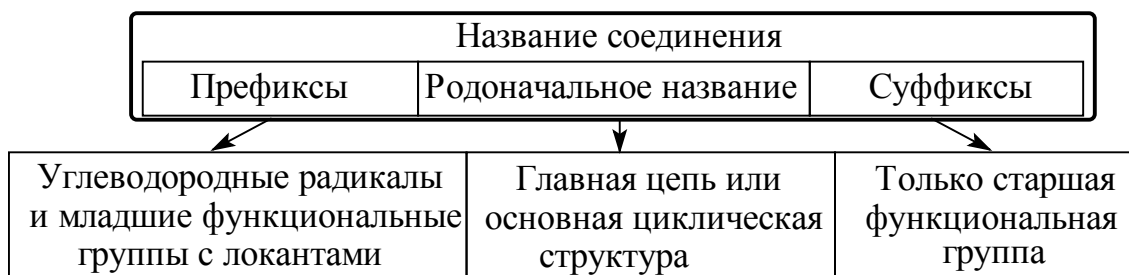
2) выявить все имеющиеся в соединении функциональные группы (табл. 4.1) и среди них – старшую, название которой отражается суффиксом в конце названия соединения; все остальные группы называют в виде префиксов (приставок);

3) обозначить ненасыщенность соответствующим суффиксом (-ен или -ин), а также префиксом (дегидро-, тетрагидро- и др.);

4) пронумеровать главную цепь, придавая старшей группе наименьший из возможных номеров (локантов);

5) перечислить префиксы (приставки) в алфавитном порядке (при этом умножающие приставки ди-, три- и т. д. не учитываются);

6) составить полное название соединения согласно схеме:



Пример:

При записи названия вещества цифры от букв отделяют дефисами (-), а цифры от цифр – запятыми. Заместители в префиксе перечисляют в алфавитном порядке языка, на котором строят название, независимо от их старшинства.

В состав главной цепи в ациклических молекулах обязательно должна входить старшая функциональная группа. Главная цепь должна содержать наибольшее число заместителей, максимальное количество кратных связей и должна быть наиболее длинной и наиболее разветвленной.

Ряд старшинства групп (в порядке уменьшения):

$-COOH > -HSO_3 > -CHO > C=O > -OH > -NH_2 > -C=C- > -C\equiv C- > R, Br, I, Cl, F, N=O, NO_2, -N=N-$.

Среди последних групп старшинство определяют по алфавиту.

Если в цепи имеются двойная и тройная связи, то при их одинаковой удаленности от начала цепи предпочтение при нумерации отдается двойной связи.

Следует подчеркнуть, что ненасыщенность (присутствие двойной или тройной углерод-углеродных связей) указывается заменой суффикса (-ан на -ен или -ин), а старшая функциональная группа – прибавлением соответствующего суффикса, обозначающего старшую группу.

Химическая реакция – взаимодействие молекул, при котором в рассматриваемой системе происходит перераспределение атомов и атомных групп между молекулами, т. е. разрыв старых и образование новых связей.

Реакционным центром называют атом или группу атомов, участвующих в разрыве или образовании связей. Способность вещества вступать в ту или иную химическую реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью характеризует его реакционную способность, которая всегда рассматривается по отношению к конкретному партнеру реакции.

Исходные соединения в органических реакциях называют *реагентами*, а образующиеся вещества – *продуктами*.

Классификация органических реакций

Проводится по различным признакам: характеру разрыва связей; типу превращения субстрата; типу активирования; числу частиц, принимающих участие в стадии, определяющей скорость.

По характеру разрыва связей реакции подразделяют на радикальные и ионные.

Радикальные реакции – это процессы, идущие с *гомолитическим* разрывом ковалентной связи. При гомолитическом разрыве пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из образующихся частиц получает по одному электрону. В результате образуются *свободные радикалы* – нейтральный атом или частица с

неспаренным электроном:

Ионные реакции – это процессы, идущие с *гетеролитическим* разрывом ковалентных связей, когда оба электрона связи остаются с одной из ранее связанных частиц.

где ЭО – электроотрицательность атома.

В результате гетеролитического разрыва связи получают заряженные частицы: *нуклеофильная* и *электрофильная*.

По типу превращения субстрата реакции делят на:

1. *Реакции замещения* (символ S от англ. substitution) – реакции, в которых атом либо группа атомов в субстрате замещается на другой атом либо группу атомов. Замещение в зависимости от атакующего реагента может быть радикальное, электрофильное или нуклеофильное и обозначается, соответственно, символами S_R , S_E и S_N .

2. *Реакции присоединения* (символ A от англ. addition) – реакции, в которых реагент присоединяется по месту разрыва кратной связи субстрата. Эти реакции также могут происходить по радикальному или ионному механизмам и обозначаются как A_R , A_E или A_N .

3. *Реакции отщепления*, или элиминирования (символ E от англ. elimination), – реакции, в которых от субстрата отщепляется молекула или частица. По направлению обратны реакциям присоединения.

Атом углерода содержит 6 электронов, которые распределяются по орбиталям следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^2$. В возбужденном состоянии 1 электрон с *s*-орбитали переходит на свободную *p*-орбиталь. В этом состоит уникальность атома углерода: все его валентные орбитали внешнего энергетического уровня заполнены неспаренными электронами.

При образовании различных химических соединений атома углерода электроны его валентного (внешнего) уровня вовлекаются в процесс гибридизации (смешения). Смешение, например, *s*- и *p*-орбиталей приводит к образованию гибридных орбиталей (орбиталей), форма которых представлена неравноплечей восьмеркой (гантелей). Параметры гибридных орбиталей и их ориентация в пространстве могут быть различными в зависимости от типа гибридизации.

sp³-гибридизация атома углерода (первое валентное состояние). При sp^3 -гибридизации из одной *s*- и трех *p*-орбиталей образуются четыре качественно новые, равноценные sp^3 -гибридные орбитали, направленные в пространстве под углом $109^\circ 28'$ (от центра правильного тетраэдра к его вершинам) (рис. 4.2). Поэтому sp^3 -гибридизацию называют еще тетраэдрической.

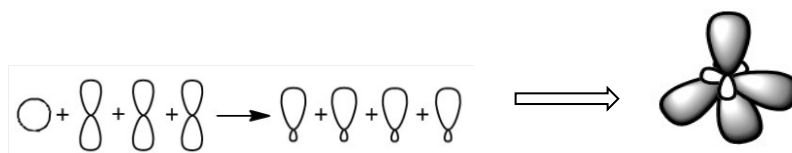


Рисунок 4.2 – sp^3 -гибридизация

Например, в молекуле метана CH_4 атомы водорода располагаются в пространстве в вершинах тетраэдра, центром которого является атом углерода. Валентный угол $H-C-H$ в метане равен $109^\circ 28'$:

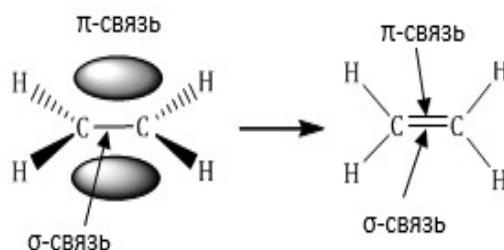
В первом валентном состоянии атом углерода образует только простые ковалентные связи.

sp^2 -гибридизация атома углерода (второе валентное состояние). sp^2 -гибридизация осуществляется в результате взаимодействия одной s - и двух p -орбиталей. В результате образуются три эквивалентные sp^2 -гибридные орбитали, которые лежат в одной плоскости под углом 120° (правильный треугольник) (рис. 4.3). Поэтому sp^2 -гибридизацию называют еще тригональной. Оставшаяся негибризованная p -орбиталь расположена в плоскости, перпендикулярной к плоскости гибридных орбиталей. Атом углерода в sp^2 -гибридизации образует двойную связь.



Рисунок 4.3 – sp^2 -гибридизация

Например, молекула этилена C_2H_4 имеет плоское строение. Сигма-связь между атомами углерода образуется за счет перекрывания sp^2 -гибридных орбиталей. Пи-связь между атомами углерода образуется за счет перекрывания негибридных p -орбиталей:



***sp*-гибридизация атома углерода (третье валентное состояние).**

sp-гибридизация возникает в результате слияния одной *s*- и одной *p*-орбиталей. При этом образуются две *sp*-гибридные орбитали, расположенные друг к другу под углом 180° (рис. 4.4). Отсюда *sp*-гибридизацию называют линейной. Негибридизованные две *p*-орбитали расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях и под прямыми углами к *sp*-гибридным орбиталиям. Атом углерода в состоянии *sp*-гибридизации образует тройную связь.

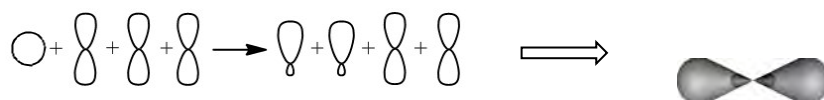
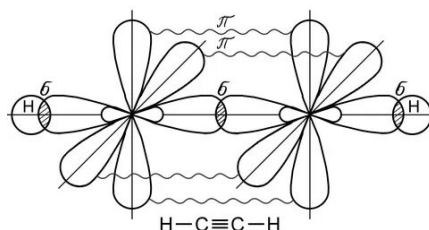


Рисунок 4.4 – *sp*-гибридизация

Например, молекула ацетилена C_2H_2 имеет линейное строение. Сигма-связь между атомами углерода образуется за счет перекрывания *sp*-гибридных орбиталей. Пи-связи образуются между атомами углерода за счет перекрывания негибридных *p*-орбиталей во взаимно перпендикулярных плоскостях:



В зависимости от способа перекрывания атомных орбиталей различают ковалентные связи двух типов: σ - (греч. «сигма») связи и π - (греч. «пи») связи.

σ -связью называют одинарную ковалентную связь, образованную в результате перекрывания атомных орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра двух связываемых атомов (σ -перекрывание). Поскольку максимальная электронная плотность при σ -перекрывании сосредоточена в пространстве между ядрами атомов, σ -связь обладает большой прочностью.

Наряду с перекрыванием атомных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра атомов, существует так называемое боковое перекрывание атомных орбиталей. В нем принимают участие только параллельно расположенные *p*-атомные орбитали. Боковое перекрывание *p*-орбиталей называют π -перекрыванием, а образующуюся связь – π -связью.

Максимальная электронная плотность π -связи сконцентрирована в двух областях – выше и ниже оси, соединяющей ядра атомов. Поэтому

π -связь является менее прочной, чем σ -связь. Образуется π -связь только между атомами, которые находятся в sp^2 - и sp -гибридном состоянии.

В зависимости от количества электронных пар, принимающих участие в образовании химической связи между двумя атомами, различают простые и кратные ковалентные связи. Простые связи, их еще называют одинарными, представлены всегда σ -связью. В состав кратных связей наряду с σ -связью входит также π -связь. Различают двойные и тройные кратные связи.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите структурные формулы одновалентных радикалов (углеводородных остатков):*

- а) состава C_4H_9 ;
- б) соответствующих пропану.

Все радикалы назовите.

Задание 2. *Нарисуйте структурную формулу соединения $CH_3CH_2C(=O)CH_3$, укажите тип всех химических связей.*

Задание 3. *Укажите, к какому классу органических соединений относятся приведенные ниже вещества:*

- а) $CH_3CH(CH_3)CH_3$;
- б) $CH_3CH_2NH_2$;
- в) CH_3CH_2COOH ;
- г) $CH_3CH=CHCH_3$.

Задание 4. *Приведите пример органических соединений, содержащих шесть атомов углерода, которые относятся к классу алканов, алкинов, карбоновых кислот.*

Тема 4.2. УГЛЕВОДОРОДЫ

4.2.1 Алканы

Алканами называют алифатические углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны простыми ковалентными σ -связями. Алканы также называют предельными, или насыщенными, углеводородами.

Общая формула алканов C_nH_{2n+2} . Алканы образуют гомологический ряд, родоначальником которого является метан. Для

гомологов алканов, начиная с бутана, возможна структурная изомерия, обусловленная изомерией углеродного скелета.

Номеклатура

Названия алканов с разветвленной углеродной цепью составляют согласно заместительной номенклатуре IUPAC:

1. За основу принимают название углеводорода, которому в рассматриваемом алкане отвечает наиболее длинная неразветвленная углеродная цепь (главная углеродная цепь). Если в углеводороде имеется несколько цепей одинаковой длины, за главную из них принимается та, которая имеет наибольшее число разветвлений.

2. Нумеруют атомы углерода главной цепи с того конца, к которому ближе находится заместитель. Если в молекуле алкана заместители расположены на равном расстоянии от обоих концов, то нумерацию проводят с того конца, к которому ближе расположен заместитель с названием, стоящим в алфавитном порядке раньше. Если же на одинаковом расстоянии от обоих концов главной цепи расположены идентичные заместители, но с одной стороны количество разветвлений больше, чем с другой, нумерацию начинают с того конца, где большее число заместителей.

Названия остатков молекул алканов, имеющих две свободные валентности, образуют от названий соответствующих алканов путем замены суффикса -ан на -илен (если свободные валентности находятся при разных атомах углерода) или -илиден (если свободные валентности находятся у одного и того же атома углерода):

$-\text{CH}_2-$ метилен; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ этилен; $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$ этилиден.

По рациональной номенклатуре соединения рассматривают как производные простейшего члена данного гомологического ряда; в частности, насыщенные углеводороды рассматриваются как производные метана, водородные атомы которого заменены углеводородными остатками (число последних, естественно, не может быть больше четырех). В формуле соединения, которое требуется назвать, за основу берут какой-нибудь углеродный атом (обычно тот, вокруг которого сгруппировано наибольшее число наиболее простых остатков), принимая его за углерод молекулы метана. Название составляют из наименований соединенных с этим углеродным атомом остатков (радикалов), а в конце ставят слово метан. При этом количество одинаковых радикалов обозначают с помощью греческих числительных.

Например:



Изомерия

Для алканов, начиная с бутана, характерно явление изомерии. Изомерные предельные углеводороды различаются лишь строением своих углеродных цепей. Поэтому изомерию предельных углеводородов обычно называют изомерией углеродного скелета, или изомерией цепи. Количество изомеров растёт с увеличением длины углеводородного радикала. Так, у бутана их два, у октана – 18.

Получение

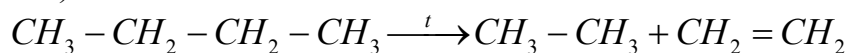
А. Природные источники. Таковыми являются природный газ, нефть, каменный уголь, в которых присутствуют разнообразные смеси алканов. Для извлечения их применяются различные способы фракционирования. При этом высокомолекулярные алканы могут быть расщеплены на менее крупные путем термического и каталитического крекинга (нагревание в присутствии Al_2O_3 , SiO_2), подвергнуты изомеризации.

Б. Синтетические методы.

Химические свойства

Алканы не способны к реакциям присоединения, но при определенных условиях они вступают в реакции замещения с разрывом С–Н-связей, в результате которых атомы водорода замещаются другими атомами или группами атомов, образуя производные углеводороды. Если исходный углеводород содержит различные углеродные атомы – первичные, вторичные или третичные, то наиболее легко замещается водород у третичного атома углерода, медленнее – у вторичного и труднее всего – у первичного (*правило замещения*).

При воздействии высоких температур или химических реагентов молекулы алканов способны разлагаться с разрушением углеродного скелета (крекинг):



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите структурные формулы соединений и назовите их по номенклатуре ИЮПАК:*

- а) диэтилизобутилметан
- б) триметилизопропилметан
- в) метилпропилтретбутилметан.

Для соединения б) напишите формулы его структурных изомеров и назовите их.

Задание 2. *Напишите формулы и назовите по рациональной номенклатуре следующие соединения:*

- а) 3-метил-3-этилпентан; б) 2,4-диметил-4-этилоктан.

Задание 3. *Из каких соединений можно синтезировать по реакции Вюрца:* а) бутан; б) 2,3-диметилбутан; в) 2-метил-3-этилгексан.

Напишите схемы реакций.

Задание 4. *Каким образом можно осуществить следующее превращение:* $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$. Напишите уравнения реакций.

Задание 5. *Составьте уравнения реакций одного моля брома со следующими веществами:*

- а) 2,2,4,4-тетраметилгексан; б) 2-метилбутан.

Назовите образующиеся соединения по IUPAC номенклатуре.

Лабораторная работа «Получение и реакционная способность алканов»

Опыт 1. Получение метана сплавлением ацетата натрия со щёлочью и изучение его свойств: горение, бромирование, окисление.

В сухую пробирку поместите на высоту 1 см приготовленную смесь ацетата натрия (CH_3COONa) и натронной извести ($NaOH+Ca(OH)_2$). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. В штативе подготовьте 2 пробирки: в одну налейте 1 см^3 0,5%-го раствора $KMnO_4$, в другую – 1 см^3 раствора бромной воды ($Br_2(H_2O)$).

Пробирку со смесью закрепите в пробиркодержателе в горизонтальном положении, прогрейте её на спиртовке, а затем нагревайте. Конец газоотводной трубки поместите поочередно в пробирку с раствором $KMnO_4$, а затем с раствором бромной воды. Наблюдается выделение пузырьков газа. При этом розовый раствор $KMnO_4$ и жёлтый раствор бромной воды не обесцвечиваются. Конец газоотводной трубки осушите фильтровальной бумагой и подожгите выделяющийся газ у отверстия газоотводной трубки. Обратите внимание, что метан горит несветящимся пламенем.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения метана нагреванием ацетата натрия с гидроксидом натрия.
2. Напишите уравнение горения метана. Сделайте вывод о реакционной способности метана.

Опыт 2. Бромирование и окисление гомологов метана.

В 1 пробирку налейте $0,5\text{ см}^3$ раствора бромной воды, во 2 – столько же раствора $KMnO_4$, затем в каждую пробирку прибавьте по 2–3 капли гексана и встряхните.

Вопросы:

1. Исчезает ли окраска, обусловленная бромом и $KMnO_4$.
2. Сделайте вывод о реакционной способности алканов.

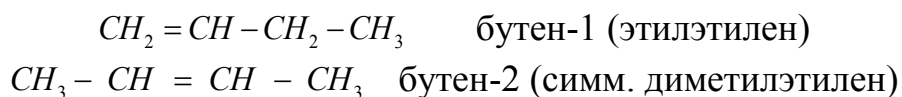
4.2.2 Этиленовые и диеновые углеводороды

Алкены – ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен $CH_2=CH_2$. Поэтому их иногда называют этиленовыми. Тривиальное название алкенов – олефины.

Номенклатура

По систематической номенклатуре название алкена образуется из названия соответствующего алкана заменой окончания **ан** на **ен**. Главная углеродная цепь должна обязательно содержать *двойную связь*. Нумерация цепи ведется с того конца, к которому ближе двойная связь. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится после всего названия данного алкена.

По рациональной номенклатуре этиленовые углеводороды рассматривают как производные простейшего в данном гомологическом ряду этилена, указывая названия радикалов, соединенных с этиленовой группировкой $>C=C<$; количество одинаковых обозначают греческими числительными. При наличии двух одинаковых или разных радикалов указывают, симметрично (симм-) или несимметрично (несимм-) они расположены по отношению к этиленовой группировке.



Изомерия

Для алкенов характерно несколько видов изомерии.

1. Структурная изомерия:

– изомерия углеродного скелета

– изомерия положения двойной связи

2. Пространственная, или цис-транс-изомерия:

3. Межклассовая изомерия. Алкены изомерны циклоалканам:

Получение

Если углеродные атомы, соседние с тем, при котором находится галоген, отличаются по содержанию атомов водорода, то *при отщеплении галогеноводорода водород отнимается преимущественно от того углеродного атома, при котором атомов водорода меньше (правило Зайцева).*

Химические свойства

В отличие от насыщенных углеводородов для углеводородов ряда этилена характерны разнообразные реакции присоединения по месту двойной связи; при этом они значительно легче вступают во взаимодействие с различными реагентами:

Правило Марковникова: *при присоединении несимметричных реагентов (галогеноводорода, воды и т.д.) к несимметричному алкену протон реагента преимущественно присоединяется к более гидрированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода.*



Диеновыми углеводородами, или алкадиенами, называют ненасыщенные углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, в молекулах которых имеются две двойные связи. Состав этих углеводородов может быть выражен формулой C_nH_{2n-2} .

Номенклатура

По правилам ИЮПАК главная цепь молекулы алкадиена должна включать обе двойные связи. Нумерация атомов углерода в цепи проводится так, чтобы двойные связи получили наименьшие номера. Названия алкадиенов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода), в которых последняя буква заменяется окончанием – диен. Местоположение двойных связей указывается в конце названия, а заместителей – в начале названия.

Изомерия

1. Структурная изомерия:

– изомерия положения сопряжённых двойных связей



– изомерия углеродного скелета.

2. Межклассовая изомерия с алкинами.

3. Пространственная изомерия.

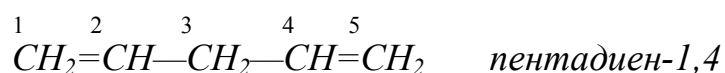
Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют цис-транс-изомерию.

Диены классифицируют по взаимному положению двойных связей на диены с кумулированными, сопряженными и изолированными связями.

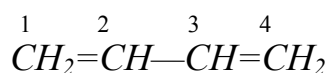
Диеновые углеводороды, в которых две двойные связи находятся рядом и не разделены простыми связями, называют углеводородами с кумулированными двойными связями. Например:



Диеновые углеводороды, в молекулах которых две двойные связи разделены двумя или более простыми связями, называются углеводородами с изолированными двойными связями. Например:



Особое значение имеют этиленовые углеводороды, в молекулах которых двойные связи разделены одной простой связью. Такие углеводороды называют углеводородами с сопряженными двойными связями. Простейшим представителем является 1,3-бутадиен:



По химическим свойствам алкадиены с кумулированными и изолированными связями близки к этиленовым углеводородам и вступают в обычные реакции присоединения. Отличие их состоит в том, что каждой молекуле этих диенов может последовательно присоединиться две молекулы реагента (например, H_2 , Br_2 , HCl и т.п.). При этом обе двойные связи реагируют независимо одна от другой: вначале одна, потом вторая.

При действии реагентов на диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями в реакции присоединения обычно участвует не одна, а две двойные связи одновременно. В результате два одновалентных атома реагента могут присоединяться к углеродным атомам на концах системы сопряженных двойных связей (в положении 1,4), а между атомами 2 и 3 возникает двойная связь. Вторая молекула реагента присоединяется по месту этой двойной связи уже обычным путем.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите структурные формулы соединений и назовите по IUPAC номенклатуре:*

- а) трет-бутилэтилен; б) тетраэтилэтилен;
в) сим-диизопропилэтилен; г) асимм-пропилвторбутилэтилен.

Задание 2. *Какие из приведенных алкенов могут существовать в виде цис- и транс-изомеров:* а) пентен-2; б) 2-метилпентен-2;
в) гексен-3; г) 3,4-диметилгексен-3.

Изобразите формулы изомеров.

Задание 3. *Напишите уравнения реакций 1-бутена с указанными реагентами:* а) Br_2 ; б) $KMnO_4 + H_2O$; в) HBr .

Сформулируйте правило Марковникова.

Задание 4. *Из каких спиртов и алкилгалогенидов можно получить 2-метилгексен-2. Приведите схемы реакций.*

Сформулируйте правило Зайцева.

Задание 5. *Предложите схемы превращений:*

- а) 1-бром-3-метилбутан \rightarrow 2-метилбутен-2;
б) 2,4,4-триметилгексен-2 \rightarrow 2-иод-2,4,4-триметилгексан.

Задание 6. *Из каких галогенводородов действием спиртового раствора KOH можно получить:*

- а) пропен; б) 4-этилгексен-2; в) 2,3-диметилпентен-2.

Задание 7. *Напишите схемы полимеризации:*

- а) изобутилен; б) 4-метил-1-пентен.

Задание 8. *В результате присоединения двух атомов брома к диеновому углеводороду образовался 2,5-дибромгексен-3.*

Напишите формулу исходного углеводорода и назовите его.

Задание 9. *Напишите реакции 2,4-гексадиена с указанными реагентами:* а) Br₂; б) HBr; в) H₂ (изб.) (Pt).

Лабораторная работа «Получение и реакционная способность алкенов»

Опыт 1. *Получение этилена дегидратацией этилового спирта. Изучение свойств этилена: бромирование, окисление, горение.*

В сухую пробирку налейте 3 см³ серновинной кислоты, состоящей из равных количеств этилового спирта (C₂H₅OH) и серной кислоты (H₂SO₄). Бросьте 2–3 кипячительных камешка (для равномерного кипения реакционной смеси), закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. В штативе подготовьте 2 пробирки: в одну налейте 1 см³ раствора бромной воды, во вторую – 1 см³ 0,5%-го раствора KMnO₄ и 2 см³ H₂O (разбавьте раствор). Пробирку с реакционной смесью закрепите в пробиркодержателе, прогрейте, а затем осторожно нагревайте.

Конец газоотводной трубки опустите в первую пробирку с бромной водой, а после обесцвечивания жёлтого раствора, опустите во вторую пробирку с раствором KMnO₄ и пропускайте этилен до изменения окраски раствора. Осушите конец газоотводной трубки фильтровальной бумагой и подожгите выделяющийся газ.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции внутримолекулярной дегидратации этилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты.
2. Напишите схему реакции бромирования этилена. Укажите тип реакции.
3. Почему реакция бромирования используется как качественная проба для обнаружения кратной связи между атомами углерода?
4. Напишите схему реакции окисления этилена раствором KMnO₄.
5. С учётом внешнего признака реакции окисления по Вагнеру (с раствором KMnO₄) в нейтральной среде укажите, как изменяется степень окисления марганца при восстановлении KMnO₄ до MnO₂.
6. Напишите схему реакции горения этилена.

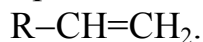
Опыт 2. *Бромирование и окисление ненасыщенных соединений. Качественные реакции на кратную связь.*

В первую пробирку налейте 1 см³ раствора бромной воды, во вторую – 1 см³ 0,5%-го раствора KMnO₄ и 2 см³ H₂O. Затем в каждую пробирку добавьте 3–4 капли скипидара, встряхните содержимое

пробирок. Скипидар содержит ненасыщенный углеводород $C_{10}H_{20}$ – пинен.

Вопросы:

1. Напишите схемы реакций бромирования и окисления по Вагнеру (раствором $KMnO_4$) ненасыщенного соединения общей формулой



2. Какой структурный фрагмент в молекуле органического соединения можно обнаружить при обесцвечивании жёлтого раствора бромной воды и изменении цвета розового раствора $KMnO_4$ с выпадением бурого осадка MnO_2 ?

3. Укажите внешние признаки качественных реакций на кратную связь.

4.2.3 Ацетиленовые углеводороды

Алкины – ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь $-C\equiv C-$ и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} .

Номенклатура

По систематической номенклатуре названия алкинов образуются заменой окончания **-ан** на **-ин** в названиях соответствующих алканов. Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса **-ин**. По рациональной номенклатуре углеводороды с тройной связью рассматривают как производные ацетилена, в названии указывают наименования радикалов, связанных с группировкой $-C\equiv C-$, а в конце названия ставят слово ацетилен.

4-метилпентин-2 или метилизопропилацетилен

Изомерия алкинов

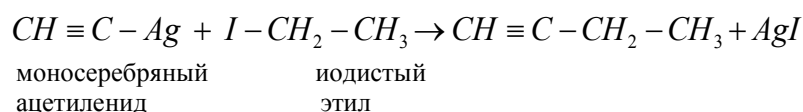
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):

2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):

3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами (начиная с C_4H_6):

Получение

В природе ацетиленовые углеводороды не встречаются; их получают путем синтеза. Удобный способ получения гомологов ацетилена – действие галогенпроизводных (галогеналкилов и галогенариллов) на ацетилениды. Например:



Этот метод дает возможность переходить от простых ацетиленовых углеводородов к более сложным.

Химические свойства

Отличительной особенностью ацетиленовых углеводородов является подвижность атомов водорода, соединенных с углеродными атомами при тройной связи. Под влиянием последней атомы водорода в присутствии сильного основания (амида натрия $NaNH_2$, металлоорганического соединения, иногда концентрированных растворов щелочей) проявляют способность замещаться на металл. При этом образуются металлические производные – ацетилениды.



Ацетиленовые углеводороды окисляются еще легче, чем этиленовые, обычно с распадом молекулы по месту тройной связи и образованием карбоновых кислот. Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации, которые могут протекать в нескольких направлениях:

Под воздействием комплексных солей меди происходит димеризация и линейная тримеризация ацетилена:

Наибольший интерес представляет тримеризация алкинов с образованием ароматических углеводородов. При нагревании ацетилена в присутствии активированного угля (*реакция Н. Д. Зелинского*) осуществляется циклическая тримеризация с образованием бензола:

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите формулы и названия органических соединений, которые получают при реакции бутин-1 с реагентами:*

- а) H_2 (1 моль);
- б) Br_2 (2 моль);
- в) HCl (2 моль);
- г) H_2O [H^+ , Hg^{2+}].

Задание 2. *Используя реакцию алкилирования ацетилена, получите:*

- а) 2-метилгексин-3;
- б) 6,6-диметилгептин-3.

Задание 3. Получите из соответствующего дигалогенпроизводного 3-метил-бутин-1 и напишите для углеводорода реакции:

- а) с избытком бромистого водорода;
- б) водой (по Кучерову);
- в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Задание 4. Напишите структурную формулу углеводорода состава C_5H_8 , если известно, что он реагирует с бромом, с аммиачным раствором оксида серебра, при гидратации дает изопропилметилкетон. Напишите соответствующие уравнения реакции.

Задание 5. Какие дибромпроизводные алканов нужно взять в качестве исходных веществ, чтобы получить:

- а) этилпропилацетилен; б) этилизопропилацетилен.
- Напишите уравнения реакций.

Задание 6. Из бутана и ацетилена получите вторбутилацетилен.

Лабораторная работа «Получение и реакционная способность алкинов»

Опыт 1. Получение ацетилена из карбида кальция. Изучение свойств ацетилена: бромирование, окисление, горение.

В штативе подготовьте 2 пробирки: в одну налейте 2 см^3 0,5%-го раствора KMnO_4 , во вторую – 2 см^3 раствора бромной воды.

В сухую пробирку поместите кусочек карбида кальция, прилейте воды так, чтобы уровень воды был значительно выше карбида в пробирке, и быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой.

Опустите конец газоотводной трубки последовательно в первую, а затем во вторую пробирки. Отметьте, происходит ли изменение окраски растворов?

Конец газоотводной трубки осушите фильтровальной бумагой и подожгите выделяющийся газ.

Отметьте признаки горения (светящееся и коптящее пламя).

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения ацетилена из карбида кальция.
2. Напишите схемы реакций бромирования ацетилена и его окисления по Вагнеру.

Опыт 2. Получение ацетиленида меди.

В пробирку налейте 1 см^3 аммиачного раствора закиси меди ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$); опустите конец газоотводной трубки от пробирки, в

которой получали ацетилен. Наблюдается появление красно-коричневого окрашивания вследствие образования ацетиленида меди.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции образования ацетиленида меди. Какие гомологи ацетилена могут взаимодействовать с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$?
2. Перечислите качественные реакции на тройную связь.

Тема 4.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Аренами (ароматическими углеводородами) называют органические соединения, в молекуле которых имеется устойчивая циклическая группа атомов с особым характером связи (ядро бензола).

Все арены обладают ароматичностью, под которой понимается способность циклических непредельных соединений легко вступать в реакции замещения, а не присоединения, и устойчивость к действию окислителей, температуры.

Важнейший представитель аренов – бензол C_6H_6 – принадлежит к гомологическому ряду с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Согласно современным представлениям молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Не гибридизированные $2p$ -орбитали (по одной от каждого атома углерода), оси которых перпендикулярны плоскости бензольного кольца, взаимно перекрываются друг с другом. В результате из 6 делокализованных π -электронов образуется единая устойчивая замкнутая электронная система (рис. 4.5).

Все связи $\text{C}-\text{C}$ в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей, а все они выровнены (делокализованы).

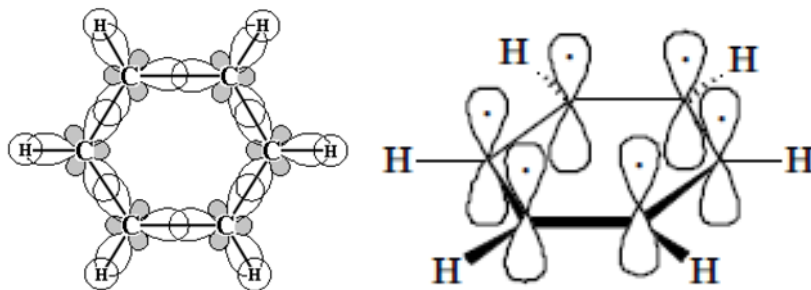


Рисунок 4.5 – Строение молекулы бензола

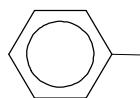
Чтобы показать равноценность связей в молекуле бензола, структурную формулу изображают при помощи одной из схем (рис. 4.6).

Рисунок 4.6 – Бензол

Изомерия и номенклатура

При замещении водородных атомов в молекуле бензола различными радикалами образуются гомологи бензола: *метилбензол* (толуол), *этилбензол*, пропилбензол и т. д. Известны ароматические соединения, в боковых цепях которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Простейшим представителем таких углеводородов является *винилбензол*, или *стирол* ($C_6H_5-CH=CH_2$). В названиях гомологов бензола указывают наименования заместителей, соединенных с бензольным ядром, и, если требуется, их число. Так как в бензоле все водородные атомы равноценны, эти соединения, являющиеся его однозамещенными производными, не имеют изомеров.

По международной номенклатуре (правила ИЮПАК) все ароматические углеводороды объединяют названием – арены. Соответственно, их одновалентные остатки, образованные отнятием водорода от углеродных атомов ядра (одновалентные ароматические радикалы), называют арилами и обозначают Ar. Остаток бензола C_6H_5 называется фенилом, строение его можно обозначить символом



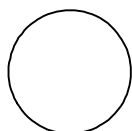
Ациклические (жирные) остатки, соединенные с бензольным ядром, называют боковыми цепями.

Этилбензолу изомерны двухзамещенные гомологи бензола, содержащие в соединении с ароматическим ядром два метильных остатка (заместителя) $C_6H_5(CH_3)_2$. Они называются диметилбензолами или ксилолами.

Если в бензоле имеется не один, а несколько заместителей, то для обозначения их положения углеродные атомы ядра нумеруют. Взаимное расположение двух заместителей в ядре бензола обозначают специальными символами: 1,2-(или, что то же, 1,6-) положение, т. е. когда заместители находятся рядом (при соседних углеродах), называют орто – (или сокращенно **о-**) положением; 1,3-(или, что то же, 1,5-)

положение, т. е. когда заместители расположены через один углерод друг от друга, называют мета-(или **м-**) положением; наконец, 1,4-положение, когда заместители расположены друг от друга через два углерода, называют пара (или **п-**) положением:

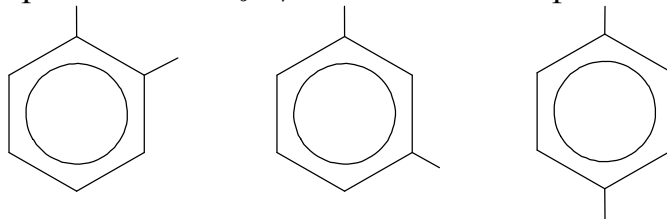
Таким образом, двухзамещенные производные бензола существуют в виде трех изомеров. В частности, в виде трех изомеров существуют и диметилбензолы (ксилолы); они имеют следующее строение и названия:



- 1) 1,2-диметилбензол; о-диметилбензол; о-ксилол;
- 2) 1,3-диметилбензол; м-диметилбензол; м-ксилол;
- 3) 1,4-диметилбензол; п-диметилбензол; п-ксилол.

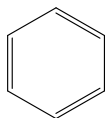
Для гомологов бензола возможны заместители двух типов: образованные отнятием водорода от углеродного атомов бензольного ядра (собственно арилы), либо от атомов углерода боковой цепи. Так, из толуола $CH_3-C_6H_5$ за счет бензольного ядра образуется остаток толил $CH_3-C_6H_4-$, а за счет боковой метильной группы – бензил $C_6H_5-CH_2$.

При этом в бензольном ядре водород может быть отнят от углерода в орто-, мета- и пара- положении к метильной группе; таким образом, толилов может быть три. Двухвалентные остатки ароматических углеводородов объединяют названием арилены. Для бензола возможны три двухвалентных радикала $-C_6H_4-$, называемых фениленами:



Получение аренов

Реакция Фриделя – Крафтса: взаимодействие бензола с галогеналканом (алкеном) в присутствии $AlCl_3$.



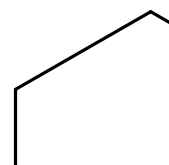
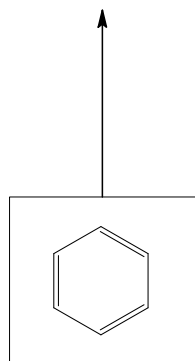
Реакция Фиттига: взаимодействие галогенарена и галогеналкана с металлическим натрием:

Химические свойства

По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести π -электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности. Для них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно реакции замещения атомов водорода, связанных с циклом. В незамещенном бензоле реакционная способность всех шести

атомов углерода в реакциях замещения одинакова; заместители могут становиться взамен водорода к любому углеродному атому.



Если же в бензольном ядре уже имеется заместитель, то под его влиянием состояние ядра изменяется, и положение, в которое вступает любой новый заместитель, зависит от природы первого заместителя. Из этого следует, что каждый заместитель в бензольном ядре проявляет определенное направляющее (ориентирующее) влияние и способствует введению новых заместителей лишь в определенные по отношению к себе положения (табл. 4.4). Если в молекуле есть заместители I и II рода, то реакция протекает под влиянием заместителей I рода.

Таблица 4.4

Ориентанты I рода (орто-, пара-ориентанты)	Ориентанты II рода (мета-ориентанты)
Alk: CH ₃ , C ₂ H ₅ и др.; O, OH, OR, NH ₂ , NHR, F, Cl, Br, I	NH ₃ , NO, NO ₂ , SO ₃ H, COOH, COOR, COR, CON

Гомологи бензола окисляются значительно легче. Но и в них бензольное ядро относительно более устойчиво к действию окислителей, чем соединенные с ним углеводородные радикалы. Обычно в первую очередь окисляются боковые цепи, а бензольное ядро не изменяется. Как бы ни была сложна боковая цепь, она при действии сильных окислителей разрушается, и лишь углерод, непосредственно связанный с ядром, не отрывается от него и превращается в карбоксыльную группу – COOH.

Таким образом, любой гомолог бензола с одной боковой целью окисляется в одноосновную ароматическую (бензойную) кислоту:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Из бензола получите:

а) о- и п-бромтолуолы; б) бромистый бензил.

Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Задание 2. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь следующих веществ:

а) йодбензол и йодистый изобутил; б) хлористый бензил и йодистый пропил; в) бромбензол и бромистый бензил.

Задание 3. Напишите уравнения реакций:

а) п-метилпропилбензола с водородом (в присутствии катализатора); б) бутилбензола с концентрированной серной кислотой.

Задание 4. Исходя из бензола и любых других реагентов, получите приведенные ниже соединения:

а) п-трет-бутилтолуол; б) п-бромбензойную кислоту.

Задание 5. Какие мононитропроизводные получают при нитровании (в ядро) следующих соединений:

а) изопропилбензол; б) бензойная кислота; в) м-дихлорбензол.

Задание 6. Из бензола получите о-, м-, п-нитрохлорбензолы.

Лабораторная работа «Реакционная способность ароматических углеводородов»

Опыт 1. ***Отношение бензола и толуола к бромной воде.***

В одну пробирку поместите 1 см³ бензола, а во вторую – 1 см³ толуола. Добавьте в каждую по 1 см³ раствора бромной воды Br₂(H₂O). Наблюдается ли обесцвечивание желтого раствора бромной воды?

Вопросы:

1. Объясните, почему бензол и его гомологи не бромруются в этих условиях?

2. Назовите критерии ароматического строения аренов.

Опыт 2. Отношение бензола и толуола к окислителям (KMnO₄).

В одну пробирку налейте 1 см³ бензола, а во вторую – 1 см³ толуола. В каждую пробирку добавьте по 1 см³ 0,5%-го раствора KMnO₄, встряхните. Обесцвечивание растворов не наблюдается.

Добавьте в каждую пробирку по 1 см³ 10%-го раствора H₂SO₄ и осторожно нагрейте. В одной из пробирок наблюдается обесцвечивание розового раствора KMnO₄.

Вопросы:

1. Объясните, почему бензол и толуол не окисляются в нейтральной среде раствором KMnO₄?
2. Напишите схему реакции окисления толуола раствором KMnO₄ в кислой среде. Назовите продукт реакции.
3. Можно ли с помощью реакции окисления установить наличие и положение боковых цепей в ароматических углеводородах?

Опыт 3. Нитрование бензола.

В пробирке приготовьте нитрующую смесь: поместите в неё 1 см³ конц. HNO₃ и 0,5 см³ конц. H₂SO₄. Приготовленную смесь охладите под струёй холодной воды, а затем добавьте в пробирку 1 см³ бензола и осторожно встряхивайте реакцию смесь в течение 2 мин. Содержимое пробирки вылейте в стаканчик с небольшим количеством воды, перемешайте и дайте отстояться. Получаются маслянистые капли желтого цвета с характерным запахом горького миндаля.

Вопросы:

1. Дайте определение реакции нитрования.
2. Напишите схему реакции нитрования бензола. Какова роль H₂SO₄ в этой реакции?

Опыт 4. Сульфирование толуола.

В сухую пробирку налейте 1,5 см³ конц. H₂SO₄ и 1,5 см³ толуола. Содержимое пробирки встряхните и нагревайте на водяной бане, периодически встряхивая, до исчезновения верхнего прозрачного слоя. Реакционную смесь охладите и вылейте в стаканчик с небольшим количеством воды. Образуется почти прозрачный раствор, т. к. толуолсульфокислота хорошо растворима в воде, в то время как толуол в воде не растворяется.

Вопросы:

1. Дайте определение реакции сульфирования.
2. Напишите схему реакции сульфирования толуола, с учетом ориентирующего действия метильной группы.

Тема 4.4. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

4.4.1 Одно- и многоатомные спирты

Спиртами называются производные углеводородов, представляющие собой продукты замещения атома (атомов) водорода в углеводородной молекуле гидроксильной группой $-OH$.

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $C_nH_{2n+1}OH$. В зависимости от того, какое количество атомов водорода замещено, спирты бывают *одноатомными* и *многоатомными*. То есть число групп $-OH$ в молекуле спирта характеризует атомность последнего.

Классификация спиртов:

Номенклатура

По радикально-функциональной номенклатуре название спиртов образуется из названия радикалов и слова «спирт», выражающего функциональное название класса.

Название спиртов по номенклатуре ИЮПАК включает в себя наименование соответствующего углеводорода с добавлением суффикса **-ол** (положение гидроксильной группы указывают цифрой). При нумерации атомов главной цепи гидроксигруппа имеет преимущество перед алкильными группами, атомами галогенов и кратной связью.

Рациональная номенклатура: все спирты рассматриваются как производные метанола (СН₃ОН), который в данном случае называется карбинолом, в котором водородные атомы замещены на один или несколько радикалов. Название спирта составляют из названий этих радикалов и слова – «*карбинол*».

В названиях многоатомных спиртов (полиолов) положение и число гидроксильных групп указывают соответствующими цифрами и суффиксами **-диол** (две ОН-группы), **-триол** (три ОН-группы) и т. д.

Изомерия

Для спиртов характерна:

1. Структурная изомерия
 - изомерия углеродного скелета начиная с С₄Н₉ОН (табл. 4.5);
 - изомерия положения гидроксильной группы (начиная с С₃Н₇ОН).
2. Межклассовая изомерия с простыми эфирами (СН₃–СН₂–ОН и СН₃–О–СН₃).

Таблица 4.5 – Изомерия и номенклатура бутиловых спиртов (С₄Н₉ОН)

Формула и строение	Название		
	Радикально-функциональное	Заместительное	Рациональное
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	бутиловый спирт (первичный)	1-бутанол	пропилкарбинол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	втор-бутиловый спирт	2-бутанол	метилэтил-карбинол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	изобутиловый спирт(первичный)	2-метил-1-пропанол	изопропил-карбинол
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	трет-бутиловый спирт	2-метил-2-пропанол	триметил-карбинол

Получение

Этиленгликоль образуется при окислении этилена раствором перманганата калия, а также при гидратации окиси этилена. Общим способом получения многоатомных спиртов является гидролиз галогенпроизводных алканов:

Химические свойства

В спиртах, одноатомных и многоатомных, помимо связи между углеродом и водородом (С—ОН), есть еще одна связь между кислородом и водородом (О—Н). Поэтому химические реакции проходят с разрывом одной из цепей:

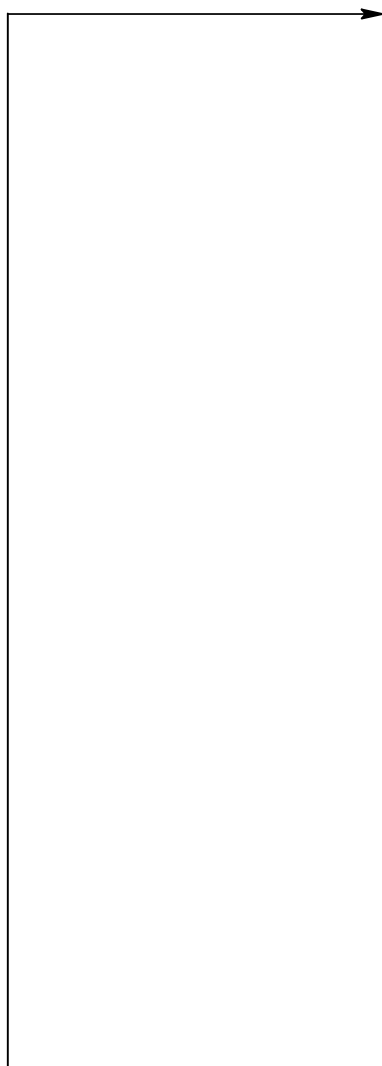
- реакции с отщеплением гидроксильной группы от молекулы спирта;
- реакции с отщеплением водорода.

Спирты проявляют кислотные свойства, которые подтверждаются реакциями со щелочными металлами и щелочами. Спирты – более слабые кислоты, чем вода, поэтому невозможна реакция с водными растворами оснований.

При высокой температуре кислород воздуха окисляет спирты с образованием CO_2 или H_2O (процесс горения). Метанол и этанол горят почти несветящимся пламенем, высшие – более ярким коптящим. Это связано с относительным увеличением углерода в молекуле. Растворы KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кислые) окисляют спирты. Раствор KMnO_4 обесцвечивается, раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ становится зеленым $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3]$. Первичные спирты при этом образуют альдегиды, вторичные – кетоны, дальнейшее окисление альдегидов и кетонов приводит к получению карбоновых кислот. Третичные спирты в мягких условиях устойчивы к действию окислителей, в жестких условиях разрушаются, образуя при этом смесь кетонов и карбоновых кислот.

Для многоатомных спиртов характерны основные реакции одноатомных спиртов. В отличие от них, они могут образовывать производные по одной или по нескольким гидроксильным группам, в зависимости от условий проведения реакций. Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле приводит к усилению кислотных свойств многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными.

Многоатомные спирты способны растворять свежесажённый гидроксид меди (II) с образованием внутрикислотных соединений:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Какие спирты получаются при гидратации по А.М. Бутлерову следующих этиленовых углеводородов:*

- а) пропилен; б) триметилэтилен; в) изобутилен;
- г) 2,2-диметилгексен-3.

Задание 2. *Напишите структурные формулы следующих соединений и назовите их по IUPAC номенклатуре:*

- а) бутиловый спирт; б) втор-бутиловый спирт;
- в) трет-бутиловый спирт; г) изобутиловый спирт;
- д) глицерин; е) пропиленгликоль.

Задание 3. *Напишите структурные формулы третичных спиртов состава $C_7H_{16}O$ и назовите их по рациональной и IUPAC номенклатурам.*

Задание 4. Для 2-метилбутандиола-2,3 напишите уравнения реакций с гидроксидом меди и дегидратации и окисления.

Задание 5. Напишите уравнение реакции изопропилового спирта с изомаляновой кислотой.

Задание 6. Напишите реакции окисления для спиртов:

а) 2-метилпентанол-3; б) 2,3-диметилпентанол-3;

в) 2,2-диметилпропанол-1.

Лабораторная работа «Реакционная способность спиртов»

Опыт 1. *Взаимодействие этилового спирта с металлическим натрием.*

В сухую пробирку поместите небольшой кусочек (с рисовое зёрнышко) металлического натрия. Добавьте 0,5 см³ этилового спирта. Отверстие пробирки закройте большим пальцем, чтобы иметь возможность собрать газообразный водород. По окончании реакции, когда полностью исчезнет натрий, поднесите горящую спичку к отверстию пробирки и откройте её. Что вы наблюдаете?

К содержимому пробирки добавьте 1 см³ дистиллированной воды, 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина, наблюдается появление малиновой окраски.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции взаимодействия натрия с этиловым спиртом.

2. Какое свойство спирта подтверждает эта реакция?

3. Напишите схему реакции гидролиза этилата натрия с водой. С чем связано появление окраски после добавления фенолфталеина?

4. Сделайте вывод о кислотных свойствах одноатомных спиртов.

Опыт 2. *Взаимодействие одноатомных и многоатомных спиртов с гидроксидом меди (II) в щелочной среде.*

В пробирку налейте 1 см³ 2%-го раствора сульфата меди (CuSO₄) и 2 см³ 10%-го раствора гидроксида натрия (NaOH). Содержимое пробирки хорошо встряхните. Полученный голубой осадок Cu(OH)₂ разделите на 2 пробирки поровну. В первую пробирку добавьте 0,5 см³ этанола, а во вторую – 0,5 см³ разбавленного раствора глицерина (1:1). В какой из пробирок голубой осадок Cu(OH)₂ растворился с образованием синего раствора?

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения гидроксида меди.
2. Напишите схему реакции взаимодействия глицерина с $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
Какие свойства многоатомных спиртов подтверждает это взаимодействие?
3. Каким реагентом можно различить одноатомные и многоатомные спирты?

Опыт 3. Получение этилхлорида взаимодействием этанола с хлороводородом.

В сухую пробирку поместите хлорид натрия (NaCl) высотой слоя около 1 см. Добавьте 1 см³ серновинной кислоты, состоящей из концентрированной H_2SO_4 и этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в соотношении 1:1. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и нагрейте содержимое на спиртовке, не допуская обильного кипения. Конец газоотводной трубки внесите в пламя спиртовки. Окрашивание пламени в зеленый цвет говорит о выделении этилхлорида, который образуется не сразу.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения хлороводорода (как реагента) взаимодействием сухого хлорида натрия с концентрированной серной кислотой.
2. Напишите схему реакции этанола с хлороводородом, укажите тип реакции.

Опыт 4. Межмолекулярная дегидратация этанола (получение диэтилового эфира).

В сухую пробирку поместите 1 см³ смеси концентрированной H_2SO_4 и этанола в соотношении 1:1, добавьте 1 кипяточный камешек (для равномерного кипения). Осторожно до кипения нагрейте содержимое пробирки, соблюдая технику безопасности. Затем спиртовку потушите. В пробирку с горячей реакционной смесью по стенке добавьте 1 см³ этанола. Образование диэтилового эфира ощущается по запаху.

Вопросы:

1. Какие виды дегидратации этанола вы знаете? Назовите образующиеся продукты реакции.
2. Напишите схему реакции межмолекулярной дегидратации этанола.

4.4.2 Фенолы. Ароматические спирты

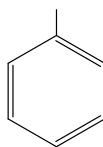
Фенолы – органические соединения, в молекулах которых гидроксильная группа непосредственно связана с атомом углерода ароматического ядра. Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце:



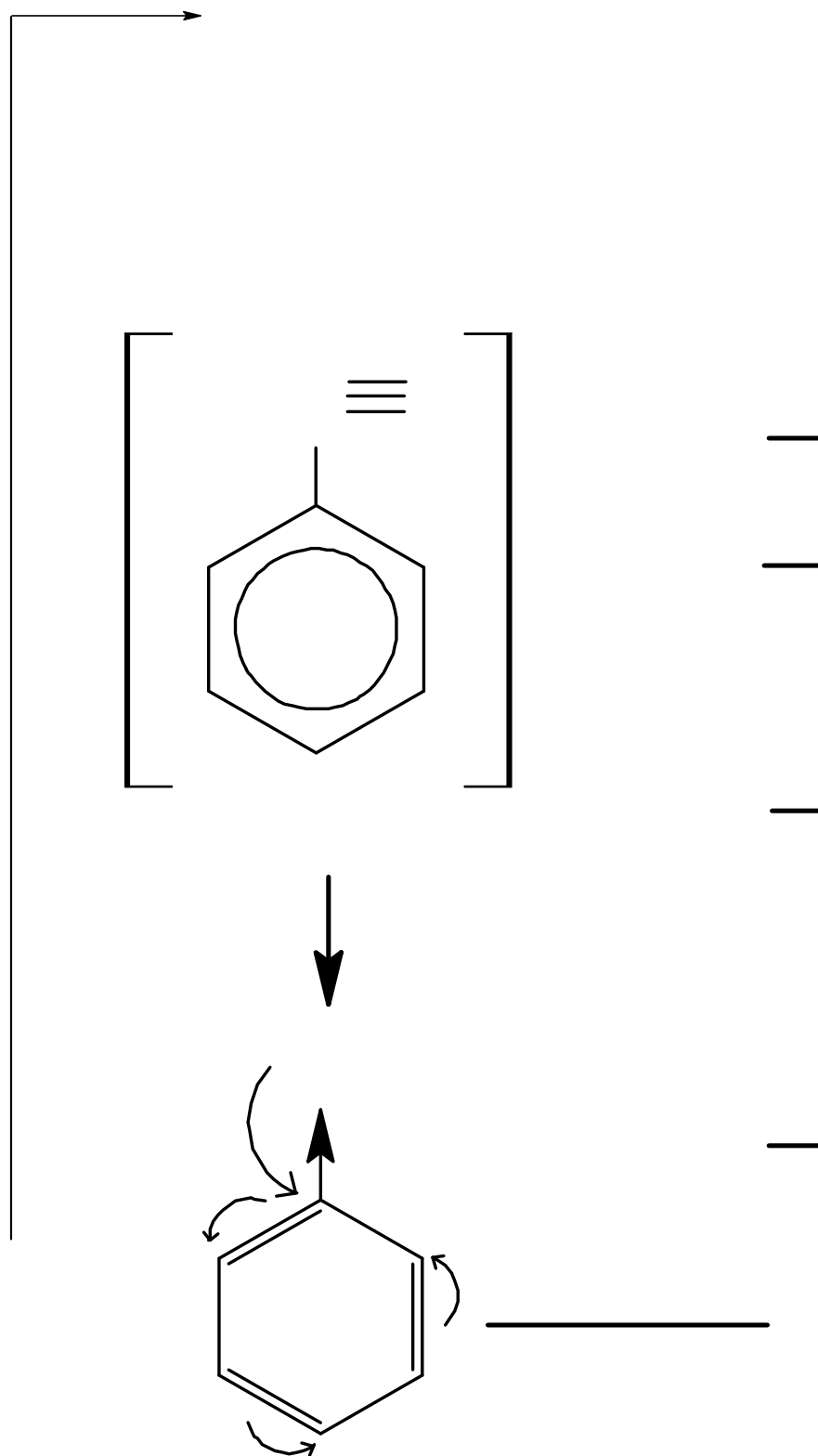
Ароматические спирты – это вещества, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным кольцом не напрямую, а через атомы углерода.

По химическим свойствам ароматические спирты во многом похожи на алканолаы. Они реагируют с активными металлами, галогеноводородами, вступают в реакции этерификации, окисления.

Получение фенолов



Химические свойства фенолов



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите уравнения реакций получения бензилового спирта из толуола.*

Задание 2. *Напишите уравнения реакций фенола с водным раствором едкого натра, уксусным ангидридом, азотной кислотой (в присутствии хлорного железа). Все вещества назовите.*

Задание 3. *Осуществите следующие превращения: бензол → фенол → фенолят натрия → дифениловый эфир.*

Лабораторная работа «Реакционная способность фенола. Качественные реакции на фенолы»

Опыт 1. *Кислотные свойства фенола: образование фенолята натрия и разложение его кислотой.*

1. Растворение фенола в воде. К 0,5 г фенола кристаллического добавьте 1 см³ воды и хорошо встряхните. При этом образуется мутная жидкость – эмульсия фенола.

2. К 1 см³ эмульсии фенола по каплям добавьте 10%-й раствор NaOH до образования прозрачного раствора фенолята натрия. К полученному прозрачному раствору добавьте несколько капель 10%-го раствора HCl. Наблюдается помутнение раствора.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения фенолята натрия взаимодействием фенола с раствором NaOH.

2. Почему фенол, в отличие от спиртов, способен взаимодействовать со щелочами (NaOH)?

3. Почему при добавлении HCl к раствору фенолята натрия наблюдается помутнение раствора? Напишите схему протекающей реакции.

Опыт 2. *Взаимодействие фенола с бромной водой.*

Маленький кристаллик фенола растворите в 5 см³ воды и добавьте постепенно насыщенного водного раствора брома (1 см³ брома в 100 см³ воды). При этом желтая окраска брома исчезает и постепенно выделяется белый осадок 2,4,6-трибромфенола.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции бромирования фенола с учетом ориентирующего действия гидроксильной группы.

2. Можно ли эту реакцию назвать качественной на фенол и почему?

Опыт 3. Взаимодействие фенолов с $FeCl_3$ – качественная реакция на одно- и многоатомные фенолы.

Возьмите 5 пробирок и в каждую налейте по 1 см³ 1%-х растворов соответствующих фенолов: в первую – раствор фенола, во вторую – пирокатехина, в третью – резорцина, в четвертую – гидрохинона, в пятую – пирагаллола. Затем в каждую пробирку добавьте по 2–3 капли 1%-го раствора $FeCl_3$. Растворы фенолов приобретают различную окраску, соответственно: 1 – красно-фиолетовую, 2 – зелёную, 3 – фиолетовую, 4 – зелёную, переходящую в жёлтую, 5 – красную.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции фенола с $FeCl_3$, укажите внешний признак реакции.
2. Какую реакцию можно использовать для обнаружения фенолов?

Опыт 4. Окисление фенола.

К 1 см³ 5%-го водного раствора фенола прилейте 1 см³ 10%-го раствора Na_2CO_3 и по каплям добавьте 0,5%-й раствор $KMnO_4$, встряхните пробирку. Окраска розового раствора $KMnO_4$ изменяется.

Вопросы:

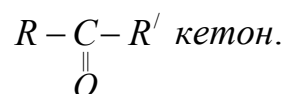
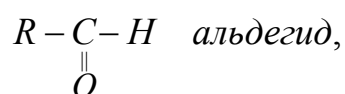
1. Напишите схему реакции окисления фенола.

4.4.3 Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны представляют собой производные углеводородов, в молекулах которых имеется **карбонильная группа**, называемая также карбонилем, $>C=O$.

Альдегидами называют соединения с карбонильной группой, в которых атом углерода этой группы связан, по крайней мере, с одним атомом водорода. Общая формула $C_nH_{2n}O$.

Кетонами называют карбонилсоединения, в которых углерод карбонильной группы связан с двумя углеводородными остатками. Строение альдегидов и кетонов можно представить следующими общими формулами:



Классификация по строению углеродного скелета

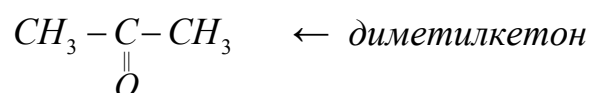


По международной заместительной номенклатуре названия альдегидов производят от заместительных названий соответствующих по углеродному скелету углеводородов, добавляя окончание *-аль*. Выбирая в формуле наиболее длинную (главную) углеродную цепь, в нее включают альдегидный углерод. Нумерацию цепи начинают с альдегидного углерода; при этом поскольку альдегидная группа всегда находится при первичном углероде и, следовательно, в начале цепи, цифру 1, относящуюся к альдегидной группе, *можно не ставить*.

По рациональной номенклатуре более сложные альдегиды (главным образом изостроения) рассматривают как производные уксусного альдегида $CH_3—CH=O$, в метильной группе которого атомы водорода замещены углеводородными радикалами. Наиболее употребительны русские и международные тривиальные названия альдегидов, происходящие от соответствующих тривиальных названий кислот, в которые альдегиды переходят при окислении.

По международной заместительной номенклатуре названия кетонов производят от заместительных названий соответствующих углеводородов, добавляя к ним окончания *-он*. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому ближе кетонная группа.

По рациональной номенклатуре названия кетонов производят из названий радикалов, соединенных с карбонильной группой, и от окончания – кетон.



Изомерия

1. Структурная изомерия:

– изомерия углеродного скелета, начиная с C_4 для альдегидов, для кетонов с C_5 ;

– для кетонов изомерия положения карбонильной группы (с C_5).

2. Межклассовая изомерия:

– межклассовая изомерия с кетонами (альдегидами), начиная с C_3 ;

–

– межклассовая изомерия с циклическими оксидами (с C_2 для альдегидов и с C_3 для кетонов);

– межклассовая изомерия с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3).

Изомерия кетонов обусловлена изомерией углеродного скелета и положением карбонильной (кето-) группы в углеродной цепи молекулы. Кетогруппа может быть образована только вторичными углеродными атомами. Из этого следует, что кетоны и альдегиды с одинаковым числом углеродных атомов изомерны друг другу по положению карбонильной группы.

Получение

Химические свойства

Благодаря наличию в молекулах альдегидов и кетонов карбонильной группы эти вещества очень активны в химических реакциях. При этом *альдегиды гораздо более реакционноспособны, чем кетоны.*

Все реакции альдегидов и кетонов условно можно разделить на следующие группы:

- реакции нуклеофильного присоединения;
- реакции присоединения-отщепления;
- реакция конденсации;
- реакция с участием α -углеродного атома;
- реакции полимеризации;
- реакции окисления и восстановления.

Реакции нуклеофильного присоединения

Присоединение синильной кислоты:

Кетоны также образуют α -гидроксинитрилы:

Присоединение гидросульфита натрия:

Присоединение воды:

Присоединение спиртов:

Кетоны из-за низкой реакционной способности и пространственных препятствий со спиртами не взаимодействуют.

Реакции присоединения-отщепления

Взаимодействие с аммиаком:

Кетоны также взаимодействуют с аммиаком, но при этом образуются продукты более сложного строения.

Взаимодействие с аминами:

Взаимодействие с гидроксиламином:

Взаимодействие с гидразином:

Реакции конденсации

Альдольная конденсация:

При нагревании β -оксиальдегиды легко теряют воду, превращаясь в α , β -ненасыщенные альдегиды.

Сложноэфирная конденсация:

Реакции с участием α -углеродного атома

Электроноакцепторное влияние карбонильной группы приводит к повышению подвижности атомов водорода, находящихся при α -углеродном атоме (СН-кислоты):

К числу реакций, протекающих с участием α -углеродного атома, относится реакция галогенирования и рассмотренная ранее альдольная конденсация.

Реакция галогенирования:

Реакции полимеризации

Альдегиды, в отличие от кетонов, способны полимеризоваться. Реакция полимеризации протекает в обычных условиях и ускоряется в присутствии минеральных кислот. При хранении 40%-го водного раствора формальдегида (формалин), особенно при температуре ниже 9 °С, наблюдается выпадение белого осадка продукта линейной полимеризации (параформа):

Реакции восстановления и окисления

Реакции восстановления:

Кетоны восстанавливаются до вторичных спиртов:

Реакции окисления. Альдегиды и кетоны по-разному относятся к действию окислителей. Альдегиды очень легко окисляются, даже при действии слабых окислителей (ионы Ag^+ , Cu^{2+}).

Реакция «серебряного зеркала»

Эта реакция является **качественной** для обнаружения альдегидной группы.

Реакции взаимодействия альдегидов с медно-виннокислым комплексом:

Кетоны к действию этих окислителей инертны. Не окисляются они и кислородом воздуха. Только при действии более сильных окислителей кетоны удается окислить. При этом происходит разрыв углерод-углеродной связи между атомом углерода карбонильной группы и углеводородного радикала и образуется смесь кислот.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов и кетонов состава $C_5H_{10}O$ и назовите их по номенклатуре IUPAC.

Задание 2. Гидратацией соответствующего алкина получите 4,4-диметилпентанон-2. Напишите для него уравнение реакции окисления.

Задание 3. Напишите для бутанона реакции с хлоридом фосфора (V), синильной кислотой, гидросульфитом натрия.

Задание 4. Пиролизом кальциевых солей соответствующих карбоновых кислот получите следующие карбонильные соединения: метилпропаналь, бутаналь, диизопропилкетон.

Задание 5. Окислением какого спирта можно получить пропаналь? Как это соединение реагирует с гидроксиламином, с этиловым спиртом, с аммиачным раствором гидроксида серебра?

Задание 6. При помощи каких реакций можно отличить масляный альдегид от метилэтилкетона? Напишите уравнения.

Лабораторная работа «Реакционная способность альдегидов и кетонов»

Опыт 1. Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта.

В пробирку поместите 1 см³ этанола, 1 см³ 10%-го раствора H_2SO_4 и 0,5 см³ 0,5%-го раствора $KMnO_4$. Содержимое пробирки нагрейте на спиртовке до обесцвечивания розового раствора. Одновременно с изменением окраски раствора появляется характерный запах уксусного альдегида (запах антоновских яблок). В другую пробирку налейте 1 см³ раствора фуксинсернистой кислоты и прилейте 0,5 см³ полученного раствора. Появляется розово-фиолетовое окрашивание – качественная реакция на альдегид.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции окисления этанола в уксусный альдегид.
2. Можно ли использовать реакцию окисления для идентификации первичных, вторичных и третичных спиртов?

Опыт 2. Окисление формальдегида и ацетона гидроксидом меди (II) в щелочной среде или реактивом Фелинга.

Опыт проводим параллельно с формалином (40%-й раствор формальдегида) и ацетоном.

В пробирку налейте 1 см³ 2%-го раствора $CuSO_4$ и 2 см³ 10%-го раствора $NaOH$. Содержимое пробирки хорошо встряхните. Полученный голубой осадок $Cu(OH)_2$ разделите поровну на 2 пробирки. В первую пробирку прибавьте 0,5 см³ формалина, во вторую – 0,5 см³ ацетона. Содержимое пробирок нагрейте осторожно до кипения. В первой пробирке осадок приобретает сначала жёлтую окраску ($CuOH$), а затем – красную (Cu_2O). Если пробирка была чистая, то на её стенках может выделяться металлическая медь – медное зеркало. Изменение окраски осадка объясняется различной степенью окисления меди. Во второй пробирке образуется чёрный осадок CuO за счёт разложения при нагревании $Cu(OH)_2$.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения реактива $Cu(OH)_2$.
2. Напишите схему реакции окисления формальдегида гидроксидом меди (II).
3. Напишите схему реакции разложения при нагревании гидроксида меди (I) и гидроксида меди (II).

4. Сравните способность к окислению формальдегида и ацетона на основании экспериментальных наблюдений.

5. Какой реакцией можно отличить альдегид от кетона?

Опыт 3. Открытие ацетона посредством перевода его в йодоформ (CHI_3).

В пробирку поместите $0,5 \text{ см}^3$ раствора I_2 в KI и прибавьте по каплям почти до обесцвечивания 10%-й раствор NaOH . К обесцвеченному раствору добавьте 1–2 капли ацетона. При слабом нагревании от тепла рук выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом – CHI_3 .



Опыт 4. Взаимодействие ацетона с гидросульфитом натрия (NaHSO_3).

В пробирку поместите 1 см^3 насыщенного раствора NaHSO_3 , добавьте $0,5 \text{ см}^3$ ацетона. Разогревшуюся смесь встряхните и охладите под струёй холодной воды. Если осадок не выпадает, то потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Наблюдается интенсивное образование кристаллического осадка.

Прилейте к осадку 1–2 см^3 10%-го HCl , наблюдается растворение осадка.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции взаимодействия ацетона с гидросульфитом натрия. Укажите тип реакции.

2. Напишите схему реакции взаимодействия бисульфитного производного ацетона с раствором соляной кислоты.

4.4.4 Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновые кислоты – органические соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу – COOH , связанную с углеводородным радикалом.

Карбоновые кислоты классифицируются:

Систематические названия карбоновых кислот составляют из названия главной углеродной цепи молекулы, суффикса **-овая** и слова кислота. Нумерацию цепи всегда начинают от углерода, образующего карбоксильную группу.

Для многоосновных кислот используются суффиксы **-диовая**, **-триовая** и т. д.

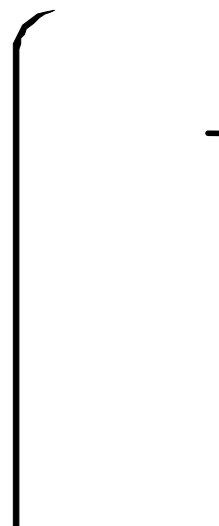
По рациональной номенклатуре одноосновные кислоты более чем с двумя атомами углерода рассматривают как производные уксусной кислоты, образованные замещением атомов водорода в ее метильной группе углеводородного радикала.

Названия солей и эфиров кислот производят обычно от латинских названий кислот, а по международной номенклатуре – от названий углеводородов, добавляя окончание **-оат**.

Изомерия

Для карбоновых кислот характерна структурная изомерия: изомерия углеводородного радикала (начиная с C₄).

Получение одноосновных карбоновых кислот



Химические свойства

Особые свойства дикарбоновых кислот – отношение к нагреванию.

Щавелевая и малоновая кислоты при нагревании выше температуры плавления отщепляют оксид углерода (IV) и превращаются в соответствующие монокрбоновые кислоты:

При нагревании *янтарной и глутаровой кислот* декарбоксилирование не происходит, а осуществляется процесс внутримолекулярной дегидратации с образованием циклических ангидридов.

При нагревании *адипиновой кислоты* одновременно происходит декарбоксилирование и дегидратация с образованием циклического кетона – циклопентанона:

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Получите бутановую кислоту, исходя из пропилового спирта. На полученную кислоту подействуйте:*

а) аммиаком; б) бромом; в) пятихлористым фосфором.

Полученные соединения назовите.

Задание 2. *Оксосинтезом получите 2,3-диметилпентановую кислоту и подействуйте на нее бромом. Полученный продукт назовите по номенклатуре ИЮПАК.*

Задание 3. *Из бутановой кислоты получите следующие соединения:* а) хлористый бутирил; б) бутанамид;

в) изопропилбутаноат; г) ангидрид масляной кислоты.

Задание 4. *Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании кислот:*

а) щавелевой; б) малоновой; в) янтарной; г) метилянтарной.

Назовите образующиеся соединения.

Задание 5. *Получите из толуола кислоты:*

- а) п-нитробензойную; б) 3,5-динитробензойную;
в) 4-бром-3-нитробензойную.

Обратите внимание на последовательность в реакциях замещения.

Лабораторная работа «Реакционная способность карбоновых кислот»

Опыт 1. *Получение уксусной кислоты взаимодействием ацетата натрия с концентрированной серной кислотой.*

В сухую пробирку поместите обезвоженный ацетат натрия (CH_3COONa) слоем 1 см и прибавьте 2 см³ концентрированной H_2SO_4 . Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой поместите в пробирку, погружённую в стакан с ледяной водой.

Реакционную смесь нагрейте осторожно. Пары уксусной кислоты сконденсируются в пробирке, погружённой в ледяную воду, появятся кристаллы CH_3COOH .

Вопросы:

1. Напишите схему реакции взаимодействия ацетата натрия с концентрированной H_2SO_4 . На чём основано это взаимодействие?
2. Почему уксусная кислота называется ледяной?

Опыт 2. *Реакция этерификации. Взаимодействие уксусной кислоты с этиловым спиртом.*

В пробирке смешайте 2 см³ этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 2 см³ концентрированной уксусной кислоты (CH_3COOH) и 0,5 см³ концентрированной серной кислоты (H_2SO_4). Смесь в пробирке хорошо перемешайте и нагрейте на водяной бане при температуре 70 °С 3–5 мин. После охлаждения раствора ощущается приятный запах этилацетата. Его можно выделить из смеси путем добавления равного объёма насыщенного раствора поваренной соли. При этом эфир всплывёт вверх в виде бесцветной жидкости.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции образования этилацетата при взаимодействии уксусной кислоты и этанола. Укажите тип реакции.
2. Объясните, почему реакцию этерификации характеризуют как гомогенную, обратимую, каталитическую?

Опыт 3. Дикарбоновые кислоты. Открытие щавелевой кислоты в виде кальциевой соли.

В пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты. Прибавьте по каплям (3–5 капель) воду до полного растворения. К полученному раствору прилейте по каплям 5%-й раствор CaCl_2 до образования белого осадка оксалата кальция (CaC_2O_4). Осадок встряхните и разделите на 2 пробирки. В первую пробирку прибавьте 1 см^3 10%-го раствора CH_3COOH , во вторую – 1 см^3 10%-го раствора HCl . Осадок растворяется только в растворе соляной кислоты.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции образования оксалата кальция.
2. Напишите схему реакции, приводящей к растворению осадка оксалата кальция.
3. На каком свойстве основана реакция идентификации оксалата кальция?

Опыт 4. Декарбоксилирование щавелевой кислоты.

В сухую пробирку поместите 2 лопаточки щавелевой кислоты. Добавьте $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной H_2SO_4 (как водоотнимающее средство и при этом декарбоксилирование идёт при более низкой температуре). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой поместите в пробирку с 1 см^3 баритовой воды. Нагрейте реакционную смесь на спиртовке.

Выделяющиеся газы CO_2 и CO обнаруживаем: первый – по образованию белого осадка BaCO_3 (баритовая вода мутнеет); второй – при поднесении горящей спички к отверстию пробирки с баритовой водой загорается голубым пламенем.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции, происходящей при нагревании щавелевой кислоты в присутствии H_2SO_4 .
2. Напишите схемы реакций обнаружения выделяющихся газов.

Опыт 5. Окисление щавелевой кислоты.

В пробирку поместите 1 см^3 насыщенного раствора щавелевой кислоты, прибавьте 1 см^3 10%-го раствора H_2SO_4 и 2 см^3 0,5%-го раствора KMnO_4 . Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с 2 см^3 баритовой воды. Реакционную смесь нагрейте на спиртовке до обесцвечивания раствора. В пробирке с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ наблюдается помутнение раствора.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции окисления щавелевой кислоты раствором KMnO_4 в кислой среде.
2. Напишите схему качественной реакции на CO_2 .

4.4.5 Оксикислоты

Оксикислоты – это карбоновые кислоты с одной или несколькими гидроксильными группами при других атомах углерода. Число карбоксильных групп определяет основность кислоты. По числу гидроксильных групп, включая и те, которые находятся в составе карбоксильных групп, определяют атомность оксикислот.

Номенклатура

Простейшие оксикислоты называют по их природным источникам (например, молочная, лимонная). По рациональной номенклатуре, название оксикислоты также строится в соответствии с названием соответствующей карбоновой кислоты, но положение гидроксильных групп указывается буквами α , β , γ .

По международной номенклатуре названия оксикислот производят от названия карбоновых кислот, при этом к названию прибавляется характерная для спиртов приставка -окси (гидрокси).

Нумерация начинается с карбоксильной группы.

Изомерия

Для оксикислот характерны:

1. Структурная изомерия:

- изомерия углеродного скелета;
- изомерия положения функциональной группы.

2. Оптическая изомерия. Таким свойством обладают молекулы, имеющие асимметричный атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Обозначают его звездочкой (*).

Оптические изомеры отличаются как предмет и его зеркальное отражение:

Число оптических изомеров определяется по формуле 2^n , где n – число асимметричных атомов углерода.

Одни формы оптически активных веществ вращают плоскость поляризации вправо, они называются правовращающими и обозначаются D (+). Другие формы того же вещества вращают плоскость поляризации влево, называются левовращающими и обозначаются L (-). Смесь равных количеств лево- и правовращающихся форм называется рацематом, который не обладает оптической активностью.

Получение

Гидролиз галогенпроизводных кислот (кроме β -оксикислот):

Гидратация α,β -непредельных кислот (для β -оксикислот):

Циангидринный способ (для α -оксикислот):

Химические свойства

Оксикислоты вступают во все реакции, характерные для кислот и для спиртов, так как одновременно содержат карбоксильные и гидроксильные группы.

Свойства спиртов:

Свойства кислот:

Специфические свойства оксикислот:

Воздействие температуры на оксикислоты:

– α -оксикислоты при нагревании отщепляют воду и образуют лактиды:

В присутствии минеральных кислот α -оксикислоты разлагаются на альдегид (или кетон) и муравьиную кислоту:

– β -оксикислоты отщепляют воду, образуя соответствующие непредельные кислоты:

– γ - и другие оксикислоты отщепляют воду с образованием лактонов:

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите структурные формулы:*

- а) α -оксивалериановой кислоты;
- б) γ -оксикапроновой кислоты;
- в) α , γ -диоксимасляной.

Назовите по номенклатуре ИЮПАК.

Задание 2. *Какие соединения получатся при нагревании следующих кислот:*

- а) 3-гидроксипропановой;
- б) 2-гидроксипропановой;
- в) 4-гидрокси-пентановой;
- г) 1-гидрокси-5-метилгексановой.

Задание 3. *Как будет реагировать молочная кислота с реагентами в указанных условиях:*

- а) CH_3COOH (H^+ , t);
- б) HBr (конц.); в) PCl_5 .

Назовите продукты реакций.

Задание 4. *Напишите уравнения реакций, происходящих:*

- а) при нагревании β -окси- γ -метилкапроновой кислоты;
- б) α -окси- β -метилвалериановой кислоты;
- в) γ -оксивалериановой.

Лабораторная работа «Реакционная способность гидроксикислот»

Опыт 1. *Разложение молочной кислоты концентрированной серной кислотой.*

Молочная кислота (α -оксипропионовая кислота), как и все α -оксикислоты, под влиянием концентрированной серной кислоты отщепляет муравьиную кислоту, которая немедленно разлагается с выделением воды и оксида углерода (II). Оксид углерода (II) (CO) можно обнаружить по горению голубым пламенем.

В сухую пробирку налейте 1 см³ молочной кислоты и 1 см³ концентрированной серной кислоты и нагрейте над пламенем спиртовки. Отметьте, что происходит с жидкостью? Подождите выделяющийся газ, поднеся горящую спичку к отверстию пробирки.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции разложения молочной кислоты под действием концентрированной серной кислоты с образованием

уксусного альдегида и муравьиной кислоты. Учтите, что в условиях опыта муравьиная кислота разлагается с выделением воды и CO .

2. Можно ли использовать эту реакцию для обнаружения α -гидрокси-кислот?

Опыт 2. Окисление молочной кислоты раствором KMnO_4 .

В пробирку налейте 2 см^3 молочной кислоты, нейтрализуйте (по лакмусу) 10%-ым раствором Na_2CO_3 и добавьте 1 см^3 5%-го раствора KMnO_4 . Содержимое пробирки встряхните и нагрейте до кипения на спиртовке. Отметьте, что происходит с окраской раствора KMnO_4 , объясните наблюдаемые явления.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции взаимодействия молочной кислоты с Na_2CO_3 .
2. Сравните кислотные свойства молочной и угольной кислот.
3. Напишите схему реакции окисления натриевой соли молочной кислоты (лактата натрия) раствором KMnO_4 .

Опыт 3. Доказательство наличия двух карбоксильных групп в винной кислоте.

В пробирку налейте 1 см^3 15%-го раствора винной кислоты и 2 см^3 2,8%-го раствора KOH . Содержимое пробирки хорошо встряхните. Постепенно выделяется белый осадок гидротартрата калия (кислая соль). Затем добавьте в пробирку ещё раствор KOH или NaOH (2%-й раствор) до растворения осадка. Образуется средняя соль винной кислоты – тартрат калия или двойная соль калия и натрия, так называемая сегнетова соль.

Раствор сохраните для опыта 4.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции неполной нейтрализации винной кислоты раствором гидроксида калия.
2. Напишите схему реакции образования тартрата калия.
3. Наличием каких структурных фрагментов подтверждается образованием двух солей винной кислоты? Каким физическим свойством они различаются?

Опыт 4. Доказательство наличия гидроксильных групп в винной кислоте.

В пробирку налейте 1 см^3 2%-го раствора сульфата меди (CuSO_4) и 1 см^3 10%-го раствора гидроксида натрия (NaOH). К выпавшему

голубому осадку ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) добавьте раствор тартрата калия-натрия, полученный в предыдущем опыте. Осадок гидроксида меди (II) растворяется. Полученный раствор имеет синюю окраску. Он носит название «реактив Фелинга» и используется для обнаружения альдегидной группы в соединениях.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения гидроксида меди (II), отметьте внешний признак реакции.

2. Наличием какого структурного фрагмента обуславливается взаимодействие тартрата калия-натрия с гидроксидом меди (II)? Напишите соответствующую схему реакции.

Тема 4.5. УГЛЕВОДЫ

Углеводы – биоорганические соединения, имеющие в своем составе 2 функциональные группировки: гидроксильную и карбонильную. Количество гидроксильных групп в моносахаридах – от 3 до 5, поэтому углеводы могут быть рассмотрены как многоатомные альдегидо- или кетоспирты. Большинство этих веществ имеет состав $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$, т. е. количество атомов углерода равно количеству атомов кислорода.

4.5.1 Моносахариды

Принадлежность по конфигурациям к D- или L-ряду для молекул моносахаридов определяется пространственным положением гидроксильной группы при последнем асимметрическом атоме углерода (для пентоз при четвертом атоме, для гексоз при пятом атоме).

Подавляющее большинство природных моносахаридов относится к D-ряду.

Поскольку в молекулах моносахаридов имеются два типа функциональных групп (карбонильная и спиртовая группы), то возможно их внутримолекулярное взаимодействие, приводящие к образованию циклической формы (*пиранозные* – шестичленные и *фуранозные* – пятичленные циклы) и появлению нового гидроксила – полуацетального или гликозидного.

В зависимости от расположения в пространстве полуацетального (гликозидного) гидроксила различают α - и β -формы моносахаридов (α - и β -аномеры). Между открытой и циклической формой молекулы моносахарида существует подвижное динамическое равновесие и возможен обратимый переход из одной формы в другую, т. е. наблюдается циклоцепная таутомерия или циклооксотаутомерия (таутомеры – обратимые изомеры).

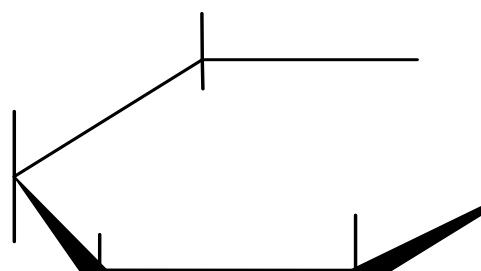
При переходе от проекций Фишера, а также формул Колли – Толленса к перспективным формулам Хеуорса учитывают следующее:

1. Заместители, расположенные слева от углеродной цепи, изображаются формуле Хеуорса над плоскостью цикла, а заместители, расположенные справа, – под плоскостью. У α -аномера моносахаридов D-ряда полуацетальный гидроксил находится под плоскостью цикла (в транс-положении по отношению к группе $-\text{CH}_2\text{OH}$), а у β -аномера – над плоскостью.

2. У альдогексоз D-ряда в пиранозной форме группа $-\text{CH}_2\text{OH}$, а в фуранозной – фрагмент $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ располагается над плоскостью цикла.

В твердом состоянии моносахариды имеют циклическое строение. В водном растворе возможно существование 5 таутомерных форм. Ниже приведены таутомеры для глюкозы с привлечением формулы Хеуорса (гликозидный гидроксил обведен в рамку).

Схема кольчато-цепной таутомерии моносахаридов



Химические свойства

Химические свойства моносахаридов обусловлены присутствием в молекуле:

1. Карбонильной группы:
 - восстановление (гидрирование) с образованием многоатомного спирта:

- окисление:
- реакция «серебряного зеркала» – качественная реакция на альдегидную группу

- реакция с гидроксидом меди (II)

2. Спиртовых гидроксидов:

- взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием глюконата меди (II) – качественная реакция на глюкозу как многоатомный спирт

– взаимодействие с галогеналканами с образованием простых эфиров

– взаимодействие с карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием сложных эфиров

– полуацетального (гликозидного) гидроксила.

Взаимодействие со спиртами с образованием гликозидов

Гликозиды – это производные углеводов, у которых гликозидный гидроксил замещен на остаток какого-либо органического соединения.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите схемы образования пиранозных и фуранозных α и β -форм: а) D-ксилозы; б) D-маннозы.*

Задание 2. *Напишите альдегидную и полуацетальную форму D-глюкозы. Какие продукты образуются при взаимодействии с метиловым спиртом (в присутствии хлористого водорода), уксусным ангидридом, гидроксиламином?*

Задание 3. *Напишите проекционные формулы всех пространственноизомерных кетопентоз. Укажите оптические антиподы и дистереоизомеры. Обозначьте принадлежность к D- и L-ряду.*

Задание 4. *Напишите проекционные формулы шестиатомных спиртов, которые могут образоваться при восстановлении D-фруктозы.*

Лабораторная работа «Реакционная способность моносахаридов»

Опыт 1. *Доказательство наличия гидроксильных групп у глюкозы.*

В пробирку налейте 1 см³ 0,5%-го раствора глюкозы, 3 см³ 10%-го раствора NaOH и 0,5 см³ 2%-го раствора CuSO₄. Образующийся вначале голубой осадок Cu(OH)₂ растворяется и образуется прозрачный синий раствор.

Полученный раствор сохраните для следующего опыта.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения гидроксида меди (II), отметьте окраску осадка.

2. Какой структурный фрагмент в молекуле глюкозы обуславливает ее участие в растворении осадка?

3. Напишите схему реакции образования комплексной соли иона меди (II) с диольным фрагментом глюкозы.

Опыт 2. *Восстановление гидроксида меди (II) глюкозой в присутствии щелочи (проба Троммера).*

К полученному в предыдущем опыте щелочному синему раствору сахарата меди добавьте 1 см³ воды. Нагрейте раствор над пламенем спиртовки, держа пробирку наклонно так, чтобы нагрелась только верхняя часть раствора, а нижняя осталась для контроля без нагревания.

Нагревайте только до начала кипения (не кипятите!). Синяя окраска раствора в верхней части изменяется на оранжевую.

Эта реакция называется пробой Троммера и используется для обнаружения глюкозы в биологических жидкостях.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции окисления глюкозы гидроксидом меди.
2. Чем объясняется наличие восстановительных свойств у глюкозы?
3. Объясните причину последовательного изменения окраски верхнего слоя жидкости в пробирке.

Опыт 3. Открытие глюкозы со щелочным раствором глицерата меди (реактив Гайнеса).

В пробирку налейте 1 см³ 2%-го раствора CuSO₄ и 2 см³ 10%-го раствора NaOH. К образовавшемуся голубому осадку добавьте 1 см³ глицерина и перемешайте. Голубой осадок растворяется, образуется синий раствор глицерата меди (II) – это реактив Гайнеса.

К полученному раствору прилейте 1 см³ 0,5%-го раствора глюкозы и 1 см³ воды. Тщательно перемешайте раствор, нагрейте до кипения только верхнюю часть раствора, держа пробирку наклонно (нижняя часть должна оставаться холодной для контроля).

Эта реакция используется для обнаружения глюкозы. Преимущество её состоит в том, что определение происходит быстрее, чем при пробе Троммера.

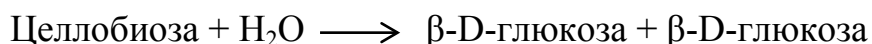
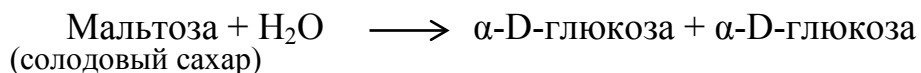
Вопросы:

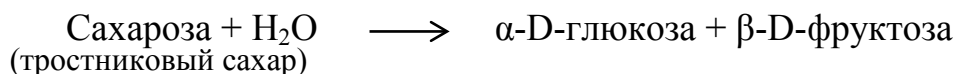
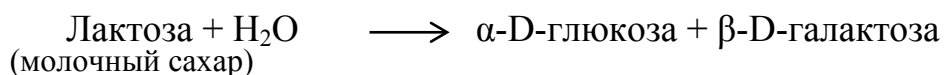
1. Напишите схему реакции получения глицерата меди (II).
2. Напишите схему реакции взаимодействия глицерата меди (II) с глюкозой.

4.5.2 Ди- и полисахариды

Наиболее распространенными природными олигосахаридами являются дисахариды, состоящие из двух моносахаридных звеньев одинаковой или разной природы. Общая формула дисахаридов C₁₂H₂₂O₁₁.

Основные дисахариды и продукты их гидролиза следующие:





Возможны два типа связывания моносахаридных остатков в молекуле дисахарида:

1) гликозидный (полуацетальный) гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил другой молекулы (образуется моногликозидная связь);

2) гликозидные гидроксилы обоих моносахаридов (образуется дигликозидная связь).

В первом случае в молекуле дисахарида с моногликозидной связью остается свободным полуацетальный (гликозидный) гидроксил и сохраняется способность к раскрытию цикла, т. е. к циклоцепной таутомерии. В открытой форме дисахарида появляется карбонильная группа (альдегидная) и ее восстанавливающие свойства.

Поэтому такие дисахариды называются *восстанавливающими*. К ним относятся **мальтоза, целлобиоза и лактоза**.

В дисахаридах с дигликозидной связью отсутствует свободный полуацетальный гидроксил и невозможен переход дисахарида к таутомерной открытой (альдегидной) форме. Следовательно, такие дисахариды не обладают способностью восстанавливать катионы металлов, т. е. являются *невосстанавливающими*. К ним относятся **сахароза и трегалоза** (при гидролизе трегалозы образуются две молекулы α -D-глюкозы).

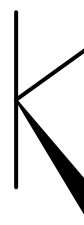
В названиях дисахаридов перечисляют названия составляющих их моносахаридов, заменяя окончание **-оза** на **-озил** (для первой молекулы) или **-озид** (для того остатка моносахарида, в котором связан полуацетальный гидроксил).

В *мальтозе* остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны α -1,4-гликозидной связью и аномерный атом углерода со свободной полуацетальной гидроксильной группой может иметь как α -конфигурацию (α -мальтоза), так и β -конфигурацию (β -мальтоза).

Целлобиоза (продукт неполного гидролиза полисахарида целлюлозы) состоит из двух D-глюкопиранозных остатков, связанных β -1,4-гликозидной связью.

Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке (4–4,5 %), получается в сыроваренной промышленности из молочной сыворотки. Лактоза состоит из остатков β -D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных β -1,4-гликозидной связью. Как и мальтоза имеет две аномерные формы: α -лактоза и β -лактоза с преобладанием в растворе β -формы.

Схема таутомерных превращений мальтозы:



Важнейший невосстанавливающий дисахарид – *сахароза* имеет огромное значение в питании человека. При действии фермента (сахаразы или инвертазы) или при действии кислоты происходит гидролиз сахарозы и образование D-глюкозы и D-фруктозы (инвертный сахар).

Дигликозидная связь в молекуле сахарозы образована между α -D-глюкопиранозой и β -D-фруктофуранозой, т. е. между первым атомом глюкозы и вторым атомом фруктозы (1,2-гликозидная связь).

Гидролиз дисахаридов (кислотный и ферментативный) происходит не только в процессе жизнедеятельности организма, но и в технологических процессах производства и обработки продуктов питания, влияя тем самым на важные качественные показатели готового изделия.

Полисахариды (полиозы) – высокомолекулярные углеводы – являются продуктами поликонденсации моносахаридов или их производных. Остатки моносахаридов соединены кислородными мостиками в длинные неразветвленные или разветвленные цепи. В образовании цепей полисахарида участвует гликозидный (полуацетальный) гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил другой молекулы моносахарида, т. е. полисахариды по химической природе являются полигликозидами (полиацеталями).

В полисахаридах растительного происхождения в основном осуществляется 1,4- и 1,6-гликозидные связи. В полисахаридах животного и бактериального происхождения имеются также 1,3- и 1,2-гликозидные связи.

На конце цепи полисахарида имеется остаток моносахарида со свободным полуацетальным гидроксильной группой и возможен таутомерный переход к альдегидной группе, а значит и возможна восстанавливающая способность. Однако малая доля концевых групп цепей означает очень слабую и не проявляемую обычными методами восстанавливающую способность полисахарида. Поэтому все полисахариды являются невосстанавливающими сахарами.

Для полисахаридов характерен гидролиз, который легко протекает в кислой среде и под влиянием ферментов и может дать промежуточные продукты (при неполном гидролизе) и исходные моносахариды (при полном гидролизе).

Крахмал, общая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$, является гомополисахаридом, состоящим из α -D-глюкопиранозы. Имеет две фракции – амилоза (линейные молекулы полимера с 1,4-гликозидными связями) и амилопектин (разветвленные молекулы с 1,4- и 1,6-гликозидными связями). Содержание амилозы в крахмале 15–25 %, амилопектина 75–85 %.

а)

б)

Рисунок 4.7 – Структурные звенья крахмала:
а – амилоза, б – амилопектин

Целлюлоза (клетчатка) – линейный растительный гомополисахарид, построенный из β -глюкозы, имеет 1,4-гликозидные связи.

Рисунок 4.8 – Структурное звено целлюлозы

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите схемы образования восстанавливающих и не восстанавливающих дисахаридов, построенных:

- а) из двух молекул D-арабинозы;
- б) из двух молекул D-фруктозы.

Назовите написанные соединения.

Задание 2. Какие соединения образуются, если мальтозу подвергнуть действию:

- а) воды в присутствии H_2SO_4 при нагревании;
- б) фелинговой жидкости; в) гидрата окиси кальция.

Напишите уравнения и назовите получающиеся соединения.

Лабораторная работа «Реакционная способность ди- и полисахаридов»

Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп у сахарозы и мальтозы.

В первую пробирку налейте 1 см^3 1%-го раствора сахарозы, а во вторую – 1 см^3 1%-го раствора мальтозы. Затем в каждую пробирку добавьте по 3 см^3 10%-го раствора $NaOH$ и по $0,5\text{ см}^3$ 2%-го раствора $CuSO_4$. Вместо ожидаемого осадка гидроксида меди (II) $Cu(OH)_2$, образуются сахараты меди светло-синего цвета. Растворы сохраните для следующего опыта.

В присутствии сахарозы и мальтозы, так же как и в присутствии глюкозы и других веществ, содержащих несколько гидроксильных групп, образующийся гидроксид меди (II) растворяется, образуя раствор комплексного соединения (сахарата) синего цвета.

Вопросы:

1. Приведите строение дисахаридов сахарозы и мальтозы.
2. Выделите диольный фрагмент в молекулах дисахаридов.

Напишите схему реакции образования комплексной соли иона меди (II) с диольным фрагментом.

Опыт 2. Испытание сахарозы и мальтозы на восстановительную способность.

Растворы сахаратов меди, полученные в опыте 1, осторожно нагрейте над пламенем спиртовки так, чтобы грелась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась холодной для контроля. Нагревание продолжается только до начала кипения. Сравните внешние признаки результатов опыта.

Вопросы:

1. Приведите строение сахарозы. Какую конфигурацию имеют аномерные атомы углерода в остатках D-фруктозы и D-глюкозы, входящих в состав молекулы сахарозы?
2. Почему сахароза не способна к цикло-оксо-таутомерии?
3. Объясните причину отсутствия восстановительных свойств у

молекулы сахарозы. Будет ли мутаротировать свежеприготовленный раствор сахарозы?

4. Приведите строение мальтозы. Какую конфигурацию имеет аномерный атом углерода в остатке D-глюкопиранозы?

5. Какой из моносахаридных остатков в молекуле мальтозы способен к цикло-оксо-таутомерии.

6. Объясните причину наличия восстановительных свойств у молекулы мальтозы.

Опыт 3. Качественная реакция на крахмал.

В пробирку налейте 1 см³ 0,5%-го крахмального клейстера и добавьте 1 каплю сильно разбавленного раствора йода. Смесь в пробирке приобретает синюю окраску (йодкрахмальная реакция). Нагрейте пробирку, при этом происходит обесцвечивание её содержимого. При охлаждении пробирки (под струёй воды) окрашивание появляется вновь.

Вопросы:

1. Какой дисахарид является структурным фрагментом амилозы? Какой вид связи осуществляется в этом дисахариде между моносахаридными остатками?

2. Какую конформацию имеет цепь амилозы?

3. Какова причина появления синей окраски раствора амилозы при добавлении йода?

Опыт 4. Отсутствие восстановительной способности у крахмала.

Поместите в пробирку 1 см³ 0,5%-го раствора крахмального клейстера, добавьте 2 см³ 10%-го раствора NaOH и 1 см³ 2%-го раствора CuSO₄. При перемешивании выпадает голубой осадок Cu(OH)₂. Нагрейте содержимое пробирки.

При нагревании может наблюдаться почернение осадка, т. к. идет термическое разложение гидроксида меди (II) с образованием воды и оксида меди (II) CuO черного цвета.

При наличии восстанавливающей способности у углеводов появляется желтовато-красное окрашивание. Гидроксид меди (II) Cu(OH)₂ восстанавливается до гидроксида меди (I) CuOH, который претерпевает термическое разложение с образованием воды и оксида меди (I) Cu₂O оранжевого цвета.

Вопросы:

1. Как объяснить отсутствие восстанавливающей способности у крахмала? Приведите фрагмент строения молекулы крахмала.

2. Напишите схемы реакций термического разложения Cu(OH)₂ и CuOH. Отметьте внешние признаки этих реакций.

Опыт 5. Кислотный гидролиз крахмала.

В пробирку поместите 1 см³ 0,5%-го раствора крахмального клейстера, добавьте 2 см³ 10%-го раствора H₂SO₄ и поместите пробирку в кипящую водяную баню на 20 мин.

Мутный раствор крахмального клейстера становится прозрачным.

Пипеткой нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю разбавленного раствора йода в йодиде калия. Для получения такого раствора 1 каплю раствора I₂ в KI поместите в отдельную пробирку и залейте доверху водой, чтобы получился светло-жёлтый раствор.

Если проба не даёт положительной йодокрахмальной реакции – отсутствует синее окрашивание, то добавьте к продукту гидролиза 4 см³ 10%-го раствора NaOH для нейтрализации кислоты (H₂SO₄) и создания щелочной среды. Затем добавьте 1 см³ 2%-го раствора CuSO₄. Нагрейте верхнюю часть раствора в пробирке, отметьте появление жёлто-красной окраски. Это положительная проба Троммера.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции гидролиза мальтозы, являющейся дисахаридным фрагментом крахмала. В какой среде происходит эта реакция?
2. О каких изменениях во вторичной структуре крахмала свидетельствует отсутствие синего окрашивания при добавлении йода?
3. Почему по положительной пробе Троммера можно судить о полноте гидролиза крахмала?

Тема 4.6. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Это органические соединения, содержащие в своем составе атомы азота (N).

Классы азотсодержащих производных углеводов

Формула	Название класса
<i>R-NO₂</i>	Нитросоединения
<i>R-NH₂</i>	Амины
<i>R-CO-NH₂</i>	Амиды
<i>R-CN</i>	Нитрилы
<i>R-N₂X</i>	Диазосоединения
<i>R-N=N-R₁</i>	Азосоединения
<i>H₂N-R-COOH</i>	Аминокислоты
<i>R-N=O</i>	Нитрозосоединения
<i>R-NH-OH</i>	Гидроксиламины
<i>R₂N-NR₂</i>	Гидразины
<i>-CO-NH-</i>	Пептиды

4.6.1 Азотсодержащие соединения жирного ряда

Амины – органические производные аммиака NH_3 , где один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы, так и углеводороды, в которых атомы водорода замещены на аминогруппу: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ – этиламин, или этанамин, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – триметиламин.

Группа NH_2 называется *аминогруппой*. Существуют также амины, которые содержат две, три и более аминогрупп.

По числу углеводородных радикалов, замещающих атомы водорода в молекуле NH_3 , все амины можно разделить на три типа:

Номенклатура

К названию органических остатков, связанных с азотом, добавляют слово «амин», при этом группы упоминают в алфавитном порядке: $\text{CH}_3\text{NHC}_3\text{H}_7$ – метилпропиламин, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ – метилдифениламин.

Для высших аминов название составляется, взяв за основу углеводород, прибавлением приставки «амино», «диамино», «триамино», указывая числовой индекс атома углерода. Для некоторых аминов используются тривиальные названия: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – анилин (систематическое название – фениламин).

Изомерия

Для аминов возможна изомерия углеродного скелета, изомерия положения функциональной группы, изомерия между типами.

Получение

- *восстановление нитросоединений:*
- *восстановление нитрилов:*
- *восстановление амидов:*

- *взаимодействие алкилгалогенидов (галогеналканов) с аммиаком (алкилирование по Гофману):*

Химические свойства



*Взаимодействие с азотистой кислотой – **качественная реакция на амины!***

Эта реакция имеет важное аналитическое значение, так как позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины неароматического характера.

При действии азотистой кислоты на *первичные амины* (кроме ароматических аминов) выделяется свободный азот и образуется чаще всего спирт:

Вторичные амины с азотистой кислотой дают N-нитрозамины – маслянистые жидкости с характерным запахом:

Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют.

Аминокислоты – органические соединения, содержащие в молекуле два типа функциональных групп: карбоксильную $-\text{COOH}$, и аминогруппу $-\text{NH}_2$, т. е. относятся к гетерофункциональным соединениям.

Изомерия

Изомерия аминокислот, как и гидроксикислот, зависит от изомерии углеродной цепи и от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу (α -, β - и γ -аминокислоты и т. д.). Все природные аминокислоты, кроме аминокусусной, содержат асимметрические атомы углерода, поэтому они имеют оптические изомеры (антиподы). Различают D- и L-ряды аминокислот.

Номенклатура

Аминокислоты обычно имеют тривиальные названия (например, аминокусусная кислота называется иначе гликоколом или глицином, а аминопропионовая кислота – аланином и т. д.). Название аминокислоты по систематической номенклатуре складывается из названия соответствующей карбоновой кислоты, производным которой она является, с добавлением в качестве приставки слова *амино-*. Положение аминогруппы в цепи указывается цифрами.

Химические свойства

Химические свойства аминокислот определяются их функциональными группами – кислотного характера (COOH) и основного характера (NH_2).

Поэтому аминокислоты являются амфотерными соединениями, образуя соли как со щелочами, так и кислотами:

Одновременное присутствие в молекуле аминокислоты кислотной и основной группы обуславливает их внутримолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию внутренней соли или биполярного иона (цвиттер-иона).

При определённых условиях молекулы аминокислот могут реагировать друг с другом:

В ходе реакции от карбоксильной группы одной молекулы аминокислоты отщепляется группа $-\text{OH}$, а от аминогруппы другой молекулы – атом водорода. В результате формируется ковалентная связь между двумя аминокислотными остатками, и образуется молекула воды. Группа атомов $-\text{NH}-\text{CO}$ называется *пептидной*, или амидной, группой, а связь между аминокислотными остатками – пептидной, или амидной, связью. Благодаря этим связям остатки аминокислот соединяются молекулах белков и некоторых волокон (например, в капроне).

Реакция *дезаминирования* лежит в основе метода определения содержания азота и количества аминогрупп в аминокислотах (метод Ван-Слайка):

Различное отношение аминокислот к нагреванию:

– α -аминокислоты при нагревании, отщепляя воду, образуют циклические соединения – дикетопиперазины:

– β -аминокислоты при нагревании выделяют аммиак и превращаются в непредельные кислоты:

– γ -, δ - и ϵ -аминокислоты при нагревании, теряя воду, превращаются в внутренние циклические амиды – лактамы:

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите уравнение реакции нитрования изобутана по Коновалову.*

Задание 2. *Напишите уравнения реакций α -аминопропионовой кислоты со следующими веществами:*

- а) водный раствор едкого калия;
- б) йодистый метил;
- в) этанол (в присутствии HCl).

Задание 3. *Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно:* а) из этилена получить этиламин; б) из этиламина получить диметилэтиламин; в) из масляной кислоты получить α -амино-масляную кислоту.

Лабораторная работа «Химические свойства мочевины и α-аминокислот»

Опыт 1. Получение нитрата мочевины.

В пробирку поместите 1 лопаточку сухой мочевины, добавьте 1–2 капли воды. Получается насыщенный раствор мочевины. Затем к этому раствору добавьте 2 капли концентрированной азотной кислоты и встряхните. Наблюдается выпадение кристаллов. Содержимое пробирки сохраните для следующего опыта.

Эта реакция используется для обнаружения мочевины в растворе.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции мочевины с азотной кислотой. Какие свойства мочевины проявляются в этой реакции?
2. Чем обусловлены основные свойства мочевины?

Опыт 2. Разложение мочевины азотистой кислотой.

К полученным в опыте 1 кристаллам нитрата мочевины, подкисленным азотной кислотой, добавьте 0,5 см³ 5%-го раствора NaNO₂ (нитрит натрия). При встряхивании наблюдается выделение пузырьков газа азота, а также CO₂ и воды. Эта реакция используется для обнаружения аминогруппы.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения HNO₂ взаимодействием нитрита натрия с азотной кислотой.
2. Напишите схему реакции разложения мочевины при действии азотистой кислоты.

Опыт 3. Отсутствие кислой реакции в растворе аминокислоты (глицина, гликокола).

В пробирку поместите 1 см³ 1%-го раствора глицина. Добавьте 1 каплю 0,2%-го раствора метилового красного. Убедитесь в том, что аминокислота не имеет кислой реакции. Зона перехода от красной окраски к желтой для метилового красного находится при pH 4,4–6,2.

Вопросы:

1. Объясните отсутствие кислой реакции у глицина.
2. Приведите строение глицина в виде биполярного иона.

Опыт 4. Образование внутримолекулярной медной соли глицина.

В две пробирки поместите по 1 см³ 2%-го раствора CuSO₄. В одну пробирку добавьте 1 см³ 1%-го раствора глицина, а другую оставьте для сравнения окраски. Затем в обе пробирки прилейте по 1 см³ 10%-го раствора NaOH. Отметьте внешние признаки в каждой пробирке.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции образования комплексной соли глицина.
2. Какая окраска характерна для растворов комплексных солей меди (II) с α-аминокислотами?

Опыт 5. Реакция глицина с азотистой кислотой.

В пробирку поместите 1 см³ 1%-го раствора глицина и 1 см³ 5%-го раствора нитрита натрия (NaNO₂). Затем добавьте 0,5 см³ концентрированной уксусной кислоты и осторожно встряхните реакционную смесь. Наблюдается интенсивное выделение пузырьков газа азота.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции взаимодействия глицина с азотистой кислотой.
2. Какое практическое значение имеет реакция дезаминирования α-аминокислот.

Опыт 6. Общая реакция обнаружения α-аминокислот (нингидринная реакция).

В пробирку поместите 1 см³ 1%-го раствора глицина и 1–2 капли 0,1%-го раствора нингидрина. Содержимое пробирки встряхните и нагрейте до появления фиолетовой окраски. Эта реакция является качественной на α-аминокислоты.

4.6.2 Азотсодержащие соединения ароматического ряда

Ароматические амины

Ароматическими аминами называют производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного кольца замещены на аминогруппы (NH₂).

Ароматические амины можно также рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены ароматическими радикалами. Как и в алифатическом (жирном) ряду, ароматические амины могут быть первичными, вторичными и третичными. В зависимости от того, какие радикалы (только ароматические или ароматические и алифатические) связаны с атомом азота, различают чисто ароматические и жирноароматические. Аминогруппа может быть непосредственно связана с ядром или находиться в боковой цепи.

Анилин является родоначальником класса ароматических аминов, в которых аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом:

Названия вторичных и третичных аминов чаще всего образуют по принципам *рациональной номенклатуры*, перечисляя имеющиеся в соединении радикалы и добавляя окончание *-амин*.

← дифениламин (вторичный амин)

← трифениламин (третичный амин)

В случае жирноароматических аминов за основу названия берется слово «*анилин*» и, чтобы показать, что радикал связан с атомом азота, а не является заместителем в бензольном кольце, перед названием радикала ставится символ **N**:

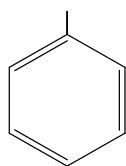
N-метиланилин N,N-диметиланилин

Рациональная: метилфениламин; диметилфениламин.

Заместительная: N-метиламинобензол; N,N-диметиламинобензол.

Получение

Впервые способ получения ароматических аминов путем восстановления нитросоединений был осуществлен русским ученым Н.Н.Зининым:



Химические свойства

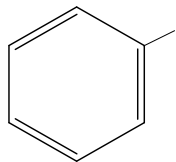
Химические свойства ароматических аминов обусловлены наличием аминогруппы и бензольного кольца в своем составе. Бензольное кольцо уменьшает основные свойства аминогруппы по сравнению с алифатическими аминами и даже с аммиаком. Анилин не реагирует с водой, но реагирует с сильными кислотами, образуя соли. Бензольное кольцо в анилине становится более активным в реакциях замещения, чем у бензола.

Взаимодействие с азотистой кислотой – качественная реакция на амины!

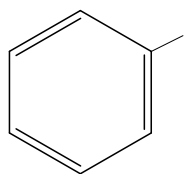
При взаимодействии *первичных* ароматических аминов с азотистой кислотой образуются устойчивые соли диазония, которые нашли широкое синтетическое применение. Фактическим реагентом при этом взаимодействии является смесь соляной (или серной) кислоты и нитрита натрия:

Реакцию получения ароматических солей диазония называют *диазотированием*. Впервые эту реакцию провел П. Грисс в 1858 г.

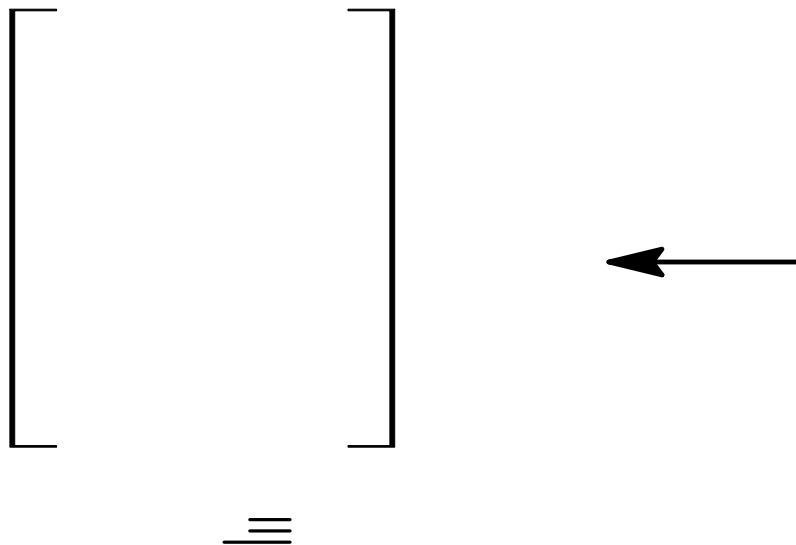
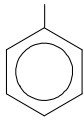
Вторичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют N-нитрозоамины (нитрозамины):



Третичные амины ароматического ряда реагируют с азотистой кислотой, но реакция нитрозирования идет не по аминогруппе, а в ароматическое ядро как электрофильное ароматическое замещение. В качестве продукта образуется C-нитрозосоединение:



Химические свойства ароматических аминов в обобщенном виде представлены на схеме:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Как реагируют с азотистой кислотой следующие амины:

- а) *o*-толуидин; б) бензиламин;
- в) *N*-этиланилин; г) *N, N*-диметиланилин?

Напишите уравнения реакций и назовите полученные продукты.

Задание 2. Напишите формулы строения ароматических аминов и укажите, какие из них будут первичные, вторичные и третичные:

- а) *o*-диаминобензол;
- б) дифенилметиламин;
- в) *N*-метил-*N*-пропиланилин;
- г) *m*-этиланилин.

Задание 3. Напишите уравнения реакций для *p*-толуидина:

- а) с 1 моль H_2SO_4 ;
- б) с хлорангидридом пропионовой кислоты;
- в) с азотистой кислотой.

Лабораторная работа «Реакционная способность ароматических аминов»

Опыт 1. Растворимость анилина в воде.

В пробирку налейте 1 см³ анилина C₆H₅NH₂, добавьте 3 см³ воды и встряхните. Образуется мутная жидкость – эмульсия анилина в воде. Сохраните эмульсию для следующего опыта.

Вопросы:

1. Почему анилин плохо растворяется в воде?

Опыт 2. Доказательство основных свойств анилина и растворение его солей в воде.

1. Опустите красную лакмусовую бумажку в пробирку с эмульсией анилина в воде.

Вопросы:

1. Наблюдается ли посинение лакмусовой бумажки?
2. Охарактеризуйте основные свойства анилина, сравните их с основностью аммиака.
3. В две пробирки налейте по 1 см³ эмульсии анилина в воде. В первую пробирку добавьте 1 см³ 10%-го раствора HCl, во вторую – 1 см³ 10%-го раствора H₂SO₄ и встряхните.

В первой пробирке эмульсия растворилась, во второй образовался кристаллический осадок. Раствор первой пробирки сохраните для оп. 3.

Вопросы:

1. Какие свойства анилина подтверждаем взаимодействием его с кислотами?
2. Напишите схемы реакций образования фениламмоний хлорида и фениламмоний гидросульфата. Сделайте вывод о растворимости этих солей в воде.

Опыт 3. Взаимодействие анилина с бромной водой (качественная реакция).

В пробирку налейте 1 см³ раствора бромной воды и добавьте несколько капель раствора фениламмоний хлорида (C₆H₅NH₃)Cl, полученного в опыте 2б. При этом медленно выпадает осадок.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции взаимодействия анилина с бромной водой. Какое вещество выпадает в осадок?

2. Объясните, почему в данной реакции бромирования следует прибавлять анилин к бромной воде, а не наоборот?

3. Заместителем какого рода является аминогруппа в анилине, как она влияет на протекание реакции бромирования с учетом образующегося продукта?

4. Сравните внешний признак реакций бромирования анилина и фенола. Какое значение имеют эти реакции?

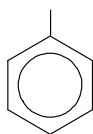
Опыт 4. *Цветные реакции солей анилина с $K_2Cr_2O_7$ (бихроматом калия) и с хлорной известью $Ca(OCl)_2$.*

На предметное стекло дважды нанесите по 1 капле соли фениламмоний хлорида, полученного в опыте 2б. Добавьте к одной – 1 каплю 5%-го раствора $K_2Cr_2O_7$, а к другой – 1 каплю насыщенного раствора хлорной извести. Первая капля приобретает темно-синее, а вторая – темно-фиолетовое окрашивание. Эти цветные реакции используют для обнаружения анилина в растворе и основаны они на образовании окрашенных продуктов окисления анилина.

4.6.3 Диазо- и азосоединения

Функциональная группа: $-N=N-$. Общая формула diazosоединений $R-N_2X$, т. е. в них diaзогруппа N_2 связана с углеводородным радикалом R и добавочным компонентом X . Радикал R , как правило, ароматический (Ar). Компонент X может быть представлен анионом сильной кислоты или ковалентно связанной группой ($-OH$, $-CN$).

Номенклатура



Получение
Реакция диазотирования



Химические свойства
Химические свойства диазосоединений в обобщенном виде представлены на схеме ниже.

Рисунок 4.9 – Химические свойства диазосоединений

Образование фенолов:

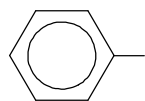
Образование галогенопроизводных:

Образование цианозамещенных:

Реакции азосочетания (без выделения азота)

Реакция сочетания солей диазония с ароматическими аминами.

При взаимодействии солей диазония с третичными ароматическими аминами (например, диметиланилином) атом водорода в молекуле амина, находящийся в пара-положении по отношению к замещенной аминогруппе и являющийся очень подвижным, отщепляется вместе с анионом соли диазония, а бензольные ядра соли диазония и ароматического амина соединяются так называемой азогруппой —N=N— с образованием *азокрасителя*:



В основе всех *азокрасителей* ряда бензола лежит ядро:

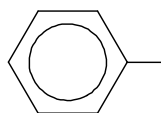


← *азобензол*

Краситель, полученный из диметиланилина и солянокислого фенилдиазония, называют диметиламиноазобензолом. Диметиламиноазобензол – желтый азокраситель.

Реакция сочетания солей диазония с фенолами. В молекулах фенолов атом водорода, находящийся в пара-положении по отношению к гидроксилу, отличается значительной подвижностью. При взаимодействии солей диазония с фенолами происходит образование азокрасителей подобно тому, как это происходит в реакции с

третичными ароматическими аминами:



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Напишите уравнения реакции diazotирования следующих соединений:*

- а) *о*-нитроанилин;
- б) 2,4-динитроанилин;
- в) *п*-толуидин.

Задание 2. *Напишите уравнение реакции и назовите diazosоединение, которое получается при действии азотистокислого натрия (NaNO_2) на растворённый в соляной кислоте 2,4-диметиланилин.*

Задание 3. *Напишите уравнения реакций, протекающих:*

- а) при нагревании водного раствора хлористого *п*-бромфенил-диазония;
- б) при восстановлении хлористого фенилдиазония;
- в) при взаимодействии хлористого *п*-бромфенилдиазония с *о*-крезолом.

Назовите полученные соединения и укажите, какое из них является азокрасителем?

Лабораторная работа «Получение солей диазония и изучение их реакционной способности»

Опыт 1. *Получение соли диазония – реакция diazotирования анилина.*

В коническую колбочку поместите 1 см³ анилина, добавьте 6 см³ 2н HCl. Полученный раствор охладите, поместив колбу в воду со льдом, затем по каплям приливайте 6–8 см³ 0,5н NaNO₂, после чего встряхните

и следите, чтобы температура смеси не превышала 3–5 °С. Для этого в воду можно время от времени вносить кусочки льда или снега.

Окончание диазотирования устанавливают по наличию в растворе избытка азотистой кислоты.

Когда добавлено около половины раствора нитрита натрия, смесь встряхните и сделайте пробу на наличие в растворе свободной азотистой кислоты.

Для этого каплю жидкости из колбы стеклянной палочкой нанесите на йодокрахмальную бумажку. Если йодокрахмальная бумажка не окрашивается, продолжайте прибавлять раствор NaNO_2 , повторяя время от времени пробу. Посинение или побурение йодокрахмальной бумажки указывает на наличие в смеси свободной HNO_2 . При действии HNO_2 на KI , которым смочена бумага с примесью крахмального клейстера, происходит окисление его с выделением свободного йода – I_2 , который и вызывает посинение (почернение) крахмала.

При диазотировании следите также за тем, чтобы реакционная смесь сохраняла кислую реакцию (лакмусовая бумажка). Диазотирование прекращайте, если в смеси появится избыток азотистой кислоты, не исчезающий в течение нескольких минут. Избыток HNO_2 уничтожайте добавлением мочевины.

Полученный прозрачный светло-желтый раствор соли фенилдиазония используйте для последующих опытов.

Вопросы:

1. Дайте определение реакции диазотирования.
2. Какие амины дают устойчивые соли диазония?
3. Какие условия необходимо строго соблюдать при проведении реакции диазотирования?
4. Напишите схему реакции образования соли диазония из анилина, укажите условия реакции.

Опыт 2. Реакции солей диазония, идущие с выделением азота. Разложение соли фенилдиазоний хлорида при нагревании.

В пробирку поместите 2 см³ раствора соли фенилдиазония, полученного в опыте 1, и слегка нагрейте над пламенем спиртовки. Наблюдается бурное выделение пузырьков газа – азота, которое продолжается далее и без нагревания.

По окончании реакции пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой опустите в пустую пробирку.

Раствор нагрейте над пламенем спиртовки, держа рукой пустую пробирку так, чтобы пробирка с раствором находилась почти в горизонтальном положении. Достаточно отогнать 2–3 капли жидкости в пустую пробирку, чтобы убедиться, что при разложении соли диазония

при нагревании образуется фенол. Для этого к перегнанной жидкости добавьте насыщенный раствор бромной воды. При этом появляется белый осадок.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции фенилдиазоний хлорида с водой при нагревании, учесть, что реакция идет с выделением азота и замещением диазогруппы на гидроксильную с образованием фенола.
2. Перечислите качественные реакции на фенол.
3. Напишите схему реакции взаимодействия фенола с бромной водой.
4. Какие функциональные производные можно получить из солей диазония по реакции, идущей с выделением азота?

1.6.4 Красители

Азосоединения – вещества, содержащие азогруппу —N=N— , связанную с двумя радикалами, обычно ароматическими. К ним относятся *азокрасители*.

Красителями называются органические соединения, обладающие способностью интенсивно поглощать и преобразовывать энергию электромагнитных излучений (световую энергию) в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра и сохраняющие эту способность при нанесении на различные тела. Красители представляют собой химические соединения, проникающие в глубинные структуры волокон, материала, колерующие их в определенный цвет. С их помощью можно изменить окраску волокон кожи, ткани, целлюлозы, древесины, мехов, некоторые – применять в пищевой отрасли.

Красители, как правило, содержат атомные группы, называемые *хромофорами*, и атомные группы, называемые *ауксохромами*.

Атомные группы, обуславливающие окраску веществ, называются *хромофорами* (от греч. *chroma* – цвет и *phor'os* – носитель).

Хромофорами являются следующие группы:

Атомные группы, которые сами по себе (в отсутствии хромофоров) не способны вызвать окраску вещества, но в присутствии хромофоров усиливают, углубляют или изменяют оттенок краски, называются *ауксохромами* (от греч. *aicho* – увеличивать).

К ауксохромам относятся следующие группы:

Эти группы обладают основным или кислым характером, вследствие чего ауксохромные группы выполняют вторую очень важную роль: обуславливают образование солеобразных соединений красителя и окрашиваемых веществ, т. е. сообщают красителю способность присоединяться к тканям, окрашивать их. Следовательно, лишь тогда окрашенное вещество может быть красителем, когда помимо хромофорных групп оно содержит еще и ауксохромные группы.

Оттенок азокрасителей заметно меняется в зависимости от реакции среды, т. е. степени ее кислотности или щелочности.

Задания предлабораторного контроля

Задание 1. *Что называют хромофорами? Напишите структурные формулы этих групп.*

Задание 2. *Что называют ауксохромами? Напишите структурные формулы этих групп.*

Задание 3. *Что называют азокрасителями? Приведите примеры.*

Лабораторная работа «Азокрасители»

Опыт 1. Реакция азосочетания – получение азокрасителей.

В две пробирки поместите соль фенилдиазония и прибавьте в первую пробирку щелочной раствор фенола, а во вторую – щелочной раствор β -нафтола. Отметьте, какого цвета образуются азосоединения, и как изменяется цвет азосоединения при замене в реакции азосочетания фенола на β -нафтол.

Вопросы:

1. Дайте определение реакции азосочетания.
2. Назовите диазо- и азосоставляющие в данном опыте.
3. Напишите схему реакции азосочетания соли фенилдиазоний хлорида с фенолятом натрия, отметьте цвет полученного азокрасителя.
4. Напишите схему реакции азосочетания соли фенилдиазоний хлорида с натриевой солью β -нафтола, отметьте цвет полученного азокрасителя.

5. Почему изменяется цвет азокрасителя при замене в реакции азосочетания фенола на β -нафтол.

Опыт 2. *«Ледяное» крашение – образование азокрасителей на хлопчатобумажной ткани.*

Налейте в стаканчик или пробирку щелочной раствор β -нафтола и разбавьте тремя частями холодной воды. Погрузите в него на несколько минут полоску белой ткани.

В другой стаканчик или пробирку налейте раствор соли фенилдиазония добавьте несколько кусочков льда и 1–2 см³ раствора ацетата натрия (CH₃COONa).

Выньте кусочек ткани, погружённый в щелочной раствор β -нафтола, отожмите его между листами фильтровальной бумаги и погрузите в подготовленный раствор соли диазония. Через 1–2 минуты достаньте окрашенную полоску ткани, хорошо промойте водой и высушите. Укажите, в какой цвет окрасился образец.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курило, И. И. Общая и неорганическая химия. Экспресс-курс для самостоятельного изучения / И. И. Курило, И. Е. Малашонок, М. О. Шевчук. – Минск : Принтбук : Кузьма, 2017. – 320 с.

2. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учебное пособие / М. Л. Кербер [и др.] ; под общ. ред. А. А. Берлина. – 5-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург : Профессия, 2018. – 639 с.

3. Химия : учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по нехимическим специальностям / И. Е. Шиманович [и др.]; под ред. И. Е. Шимановича. – Минск : РИВШ, 2020. – 147 с.

4. Алексеев, В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – Москва : Химия, 1972.

5. Барковский, Е. В. Общая химия : учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по медицинским спец. / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. – Минск : Вышэйшая школа, 2013. – 639 с.

6. Болтromeюк, В. В. Общая химия : учебник для студентов вузов / В. В. Болтromeюк. – Минск : Вышэйшая школа, 2012. – 624 с.

7. Глинка, Н. Л. Общая химия : учебник для студентов нехимических спец. вузов / Н. Л. Глинка. – Санкт-Петербург : Химия, 2007. – 728 с.

8. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учебное пособие для студ. нехимических спец. вузов / Н. Л. Глинка. – Санкт-Петербург : Химия, 1987. – 270 с.

9. Грандберг, И. И. Органическая химия : учебник для студ. вузов / И. И. Грандберг. – 6-е изд. стер. – Москва, 1974.

10. Петров, А. А. Органическая химия : учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Москва: Высшая школа, 1981. – 592 с.

11. Селиверстова, Т. С. Органическая химия. Лабораторный практикум : учебно-методическое пособие для студентов учреждений высшего образования по спец. 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / Т. С. Селиверстова, О. Я. Толкач. – Минск : БГТУ, 2013. – 113 с.

12. Шачек, Т. М. Химико-аналитический контроль промышленных и продовольственных товаров : учебно-методическое пособие / Т. М. Шачек, Е. В. Дубоделова. – Минск : БГТУ, 2012. – 133 с.

14. Химия (раздел «Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений») : лабораторный практикум ; сост.: В. Ю. Сергеев, Н. Н. Ясинская. – Витебск, 2020. – 92 с.

15. Химия (общая и неорганическая) : лабораторный практикум / УО «ВГТУ»; сост. Т. Н. Соколова. – Витебск, 2019. – 85 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Период	Ряд	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
I	1	(H)						H ¹ 1,00797 Водород	He ² 4,0026 Гелий	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> Обозначение элемента Li Литий </div> <div style="text-align: center;"> Атомный номер 3 </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Относительная атомная масса 6,939 </div>		
II	2	Li ³ 6,939 Литий	Be ⁴ 9,0122 Бериллий	B ⁵ 10,811 Бор	C ⁶ 12,01115 Углерод	N ⁷ 14,0067 Азот	O ⁸ 15,9994 Кислород	F ⁹ 18,9984 Фтор	Ne ¹⁰ 20,179 Неон			
III	3	Na ¹¹ 22,9898 Натрий	Mg ¹² 24,305 Магний	Al ¹³ 26,9815 Алюминий	Si ¹⁴ 28,086 Кремний	P ¹⁵ 30,9738 Фосфор	S ¹⁶ 32,064 Сера	Cl ¹⁷ 35,453 Хлор	Ar ¹⁸ 39,948 Аргон			
IV	4	K ¹⁹ 39,102 Калий	Ca ²⁰ 40,08 Кальций	21 44,956 Sc Скандий	22 47,90 Ti Титан	23 50,942 V Ванадий	24 51,996 Cr Хром	25 54,9380 Mn Марганец	26 55,847 Fe Железо	27 58,9330 Co Кобальт	28 58,71 Ni Никель	
	5	29 63,546 Cu Медь	30 65,37 Zn Цинк	31 69,72 Ga Галлий	32 72,59 Ge Германий	33 74,9216 As Мышьяк	34 78,96 Se Селен	35 79,904 Br Бром	36 83,80 Kr Криптон			
V	6	37 85,47 Rb Рубидий	38 87,62 Sr Стронций	39 88,905 Y Иттрий	40 91,22 Zr Цирконий	41 92,906 Nb Ниобий	42 95,94 Mo Молибден	43 [99] Tc Технеций	44 101,07 Ru Рутений	45 102,905 Rh Родий	46 106,4 Pd Палладий	
	7	47 107,868 Ag Серебро	48 112,40 Cd Кадмий	49 114,82 In Индий	50 118,69 Sn Олово	51 121,75 Sb Сурьма	52 127,60 Te Теллур	53 126,9044 I Иод	54 131,30 Xe Ксенон			
VI	8	55 132,905 Cs Цезий	56 137,34 Ba Барий	57 138,91 La* Лантан	72 178,49 Hf Гафний	73 180,948 Ta Тантал	74 183,85 W Вольфрам	75 186,2 Re Рений	76 190,2 Os Осмий	77 192,2 Ir Иридий	78 195,09 Pt Платина	
	9	79 196,967 Au Золото	80 200,59 Hg Ртуть	81 204,37 Tl Таллий	82 207,19 Pb Свинец	83 208,980 Bi Висмут	84 [210]* Po Полоний	85 [210] At Астат	86 [222] Rn Радон			
VII	10	87 [223] Fr Франций	88 [226] Ra Радий	89 [227] Ac** Актиний	104 [261] Rf Резерфордий	105 [262] Db Дубний	106 [263] Sg Сиборгий	107 [262] Bh Борий	108 [265] Hs Хассий	109 [266] Mt Мейтнерий	110	

Лантаноиды*	58 140,12 Ce Церий	59 140,907 Pr Празеохим	60 144,24 Nd Неодим	61 [147]* Pm Прометий	62 150,35 Sm Самарий	63 151,96 Eu Европий	64 157,25 Gd Гадолиний	65 158,924 Tb Тербий	66 162,50 Dy Диспрозий	67 164,930 Ho Гольмий	68 167,26 Er Эрбий	69 168,934 Tm Тулий	70 173,04 Yb Иттербий	71 174,97 Lu Лютеций
Актиноиды**	90 232,038 Th Торий	91 [231] Pa Протактиний	92 238,03 U Уран	93 [237] Np Нептуний	94 [244] Pu Плутоний	95 [243] Am Америций	96 [247] Cm Кюрий	97 [247] Bk Берклий	98 [252]* Cf Калифорний	99 [254] Es Эйнштейний	100 [257] Fm Фермий	101 [257] Md Менделевий	102 [255] No Нобелий	103 [256] Lr Лоуренсий

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

Анионы	КАТИОНЫ													H ⁺			
	K ⁺	Na ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺		Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р	-	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Н	М	Р	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	-	Р
F ⁻	Р	Р	М	Н	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р	-	М	Р	М	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	-	-	-	-	-	-	-	-	Р
HCOO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	М	Р	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Р
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	-	Н
ОН ⁻	Р	Р	Р	М	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н

Сильные основания

Слабые основания

Р -растворимые
 М -малорастворимые
 Н -нерастворимые
 не существуют в водном растворе

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Названия и формулы кислот и их кислотных остатков

Название кислоты	Формула кислоты	Кислотный остаток	Название кислотного остатка
Азотная	HNO_3	NO_3^-	нитрат
Азотистая	HNO_2	NO_2^-	нитрит
Бромоводородная	HBr	Br^-	бромид
Йодоводородная	HI	I^-	йодид
Кремниевая	H_2SiO_3	SiO_3^{2-}	силикат
Марганцовая	HMnO_4	MnO_4^-	перманганат
Марганцовистая	H_2MnO_4	MnO_4^{2-}	манганат
Метафосфорная	HPO_3	PO_3^-	метафосфат
Мышьяковая	H_3AsO_4	AsO_4^{3-}	арсенат
Мышьяковистая	H_3AsO_3	AsO_3^{3-}	арсенит
Ортофосфорная	H_3PO_4	PO_4^{3-}	ортофосфат (фосфат)
Пирофосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	пирофосфат (дифосфат)
Двухромовая	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	дихромат
Родановодородная	HCNS	CNS^-	роданид
Серная	H_2SO_4	SO_4^{2-}	сульфат
Сернистая	H_2SO_3	SO_3^{2-}	сульфит
Сероводородная	H_2S	S^{2-}	сульфид
Угльная	H_2CO_3	CO_3^{2-}	карбонат
Фосфористая	H_3PO_3	PO_3^{3-}	фосфит
Фтороводородная (плавиковая)	HF	F^-	фторид
Хлороводородная (соляная)	HCl	Cl^-	хлорид
Хлорная	HClO_4	ClO_4^-	перхлорат
Хлорноватая	HClO_3	ClO_3^-	хлорат
Хлористая	HClO_2	ClO_2^-	хлорит
Хлорноватистая	HClO	ClO^-	гипохлорит
Хромовая	H_2CrO_4	CrO_4^{2-}	хромат
Циановодородная (синильная)	HCN	CN^-	цианид

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при 25 °С
(для электролитов, диссоциирующих ступенчато, приведены
величины, соответствующие первой ступени диссоциации)**

Соединение	К _д	Соединение	К _д
H ₂ SO ₃	1,7 · 10 ⁻²	H ₂ S	1,1 · 10 ⁻⁷
H ₃ PO ₄	7,1 · 10 ⁻³	HCN	7 · 10 ⁻¹⁰
HClO ₂	5 · 10 ⁻³	C ₆ H ₅ OH	1,0 · 10 ⁻¹⁰
CH ₂ ClCOOH	1,4 · 10 ⁻³	NH ₄ OH	1,8 · 10 ⁻⁵
H ₃ AsO ₄	5,9 · 10 ⁻³	AgOH	1,1 · 10 ⁻⁴
HF	6,6 · 10 ⁻⁴	Zn(OH) ₂	1,3 · 10 ⁻³
HNO ₂	4 · 10 ⁻⁴	Cu(OH) ₂	2,6 · 10 ⁻⁵
HCOOH	1,8 · 10 ⁻⁴	H ₂ SiO ₃	2,2 · 10 ⁻¹⁰
CH ₃ COOH	1,8 · 10 ⁻⁵	H ₂ B ₄ O ₇	1,8 · 10 ⁻⁴
H ₂ CO ₃	4,5 · 10 ⁻⁷	Fe(OH) ₃	1,7 · 10 ⁻⁹
HClO	4 · 10 ⁻⁸	Fe(OH) ₂	6,3 · 10 ⁻³
H ₃ BO ₃	5,37 · 10 ⁻¹⁰	HBrO	2,8 · 10 ⁻⁹
HIO	3,16 · 10 ⁻¹¹	H ₃ VO ₄	1,8 · 10 ⁻⁴

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	К _{нест}	Комплексный ион	К _{нест}
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	9,3 · 10 ⁻⁸	[HgCl] ²⁻	8,5 · 10 ⁻¹⁴
[Ag(CN) ₂] ⁻	8,0 · 10 ⁻²²	[HgBr ₄] ²⁻	2,0 · 10 ⁻²²
[Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻	2,5 · 10 ⁻¹⁴	[HgI ₄] ²⁻	1,5 · 10 ⁻³⁰
[AlF ₆] ³⁻	1,4 · 10 ⁻²⁰	[Hg(SCN) ₄] ²⁻	5,9 · 10 ⁻²²
[Al(OH) ₄] ⁻	3,1 · 10 ⁻³³	[Hg(CN) ₄] ²⁻	4,0 · 10 ⁻⁴²
[Au(CN) ₂] ⁻	5,0 · 10 ⁻³⁹	[Zn(CN) ₄] ²⁻	1,3 · 10 ⁻¹⁷
[AuBr ₂] ⁻	3,5 · 10 ⁻¹³	[Zn(OH) ₄]	3,6 · 10 ⁻¹⁶
[Au(NH ₃) ₂] ⁺	1,0 · 10 ⁻²⁷	[ZnCl ₄] ²⁻	1
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	2,1 · 10 ⁻¹³	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	3,5 · 10 ⁻¹⁰
[Cu(CN) ₄] ²⁻	5,0 · 10 ⁻²⁸	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,0 · 10 ⁻²⁴
[Cu(CN) ₂] ⁻	1,0 · 10 ⁻²⁴	[Fe(CN) ₆] ³⁻	1,0 · 10 ⁻³¹
[CuI ₂]	1,8 · 10 ⁻⁹	[FeCl ₄] ⁻	1,4 · 10 ⁻¹
[CuCl ₄] ²⁻	6,3 · 10 ⁻⁶		

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Стандартные электродные потенциалы металлов при 25 °С

Электрод	Электродная реакция	ϕ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ ↔ Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ ↔ K	-2,925
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ ↔ Rb	-2,925
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ ↔ Cs	-2,923
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ba	-2,906
Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sr	-2,890
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ ↔ Na	-2,714
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3e ⁻ ↔ La	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e ⁻ ↔ V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn	-1,179
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cr	0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr	-0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0,440
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cd	-0,403
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e ⁻ ↔ Tl	-0,335
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Fe	-0,036
2H⁺/H₂	2H⁺ + 2e⁻ ↔ H₂	0,000
Sn ⁴⁺ /Sn	Sn ⁴⁺ + 4e ⁻ ↔ Sn	+0,050
Sb ³⁺ /Sb	Sb ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Sb	+0,020
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Bi	+0,230
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	+0,337
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ ↔ Cu	+0,520
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ ↔ Fe ²⁺	+0,770
Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ↔ 2Hg	+0,788
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag	+0,799
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pd	+0,987
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pt	+1,200
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Au	+1,498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ ↔ Au	+1,691

Учебное издание

ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Учебно-методическое пособие

Составители:

Ясинская Наталья Николаевна

Попко Елена Павловна

Редактор *А.В. Пухальская*

Корректор *А.В. Пухальская*

Компьютерная верстка *Л.А. Коваленко*

Подписано к печати 28.09.2023. Формат 60x90^{1/16}. Усл. печ. листов 14,8.
Уч.-изд. листов 18,8. Тираж 30 экз. Заказ № 249.

Учреждение образования

«Витебский государственный технологический университет»

210038, г. Витебск, Московский пр-т, 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования

«Витебский государственный технологический университет»

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.

Н.Н. Ясинская, Е.П. Попко

ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Учебно-методическое пособие

Витебск
2023